

MEMBRÁNSZŰRÉS HATÉKONYSÁGÁNAK JAVÍTÁSA KOMBINÁLT MÓDSZEREK ALKALMAZÁSÁVAL IPARI SZENNYVIZEK TISZTÍTÁSA SORÁN

PhD értekezés

SZÉP ANGÉLA

Témavezető:

Dr. Hodúr Cecilia

Társtémavezető:

Dr. Keszthelyi-Szabó Gábor

Környezettudományi Doktori Iskola
SZTE TTIK
Szeged

2013

TARTALOM

1	JELMAGYARÁZAT	4
2	BEVEZETÉS.....	6
3	IRODALMI ÁTTEKINTÉS	8
3.1.	Az ipari szennyvizek tisztítása.....	8
3.1.1	Gyógyszeripari szennyvizek.....	10
3.1.2	Húsipari szennyvíz jellemzői és tisztítása.....	11
3.1.3	Kőolajipari szennyvizek.....	11
3.2	Membránműveletek alapjai	13
3.2.1	Membránműveletek legfontosabb jellemzői	13
3.2.2	Membránok anyaga és konfigurációi.....	14
3.2.3	Membránszeparáció jellemző mutatói	17
3.2.4	Nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárások.....	19
3.2.5	Az eltömődés mechanizmusa és annak csökkentési lehetőségei.....	22
3.2.6	A membránok tisztítása.....	25
3.3	Kombinált módszerek alkalmazása a szennyvíztisztításban	25
3.3.1	Membránszűrés alkalmazása szűrési segédanyagok használatával.....	26
3.3.2	Az ózonozás és membránszűrés együttes alkalmazása a szennyvizek tisztításában.....	26
3.3.3	Kombinált membrán rendszerek használata az iparban.....	28
3.4	A membránszűrés modellezése.....	28
3.4.1	Anyagátadási modell.....	28
3.4.2	Ellenállás modell	31
3.4.3	Ozmózisnyomás modell.....	32
4	CÉLKITŰZÉSEK	34
5	ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK.....	36
5.1	Mikroszemcsékkel végzett kísérletek	36
5.1.1	MF/K1 típusú mikroszűrő berendezés	36
5.2	Ózonkezelés és membránszűrés kombinációjával végzett kísérletek.....	38
5.2.1	Ózonkezelés.....	38
5.2.2	Membránszűrő berendezések	40
5.3	Olajipari szennyvíz tisztítása kombinált technológiával	42
5.3.1	Szennyvíztisztító mobil egység (MDU - Mobil Design Unit)	43
5.4	Egyéb berendezések.....	46
5.4.1	Kémiai oxigénigény meghatározása	46
5.4.2	Vezetőképeség-, összes oldott anyag- és pH meghatározása	47
5.4.3	Szárazanyag-tartalom meghatározás.....	47
5.4.4	Zavarosság meghatározása.....	47
5.4.5	SDI (Silt Density Index- Iszap Sűrűségi Mutató) meghatározása.....	47
5.4.6	A statisztikai értékelés	47

6	EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	49
6.1	Mikroszemcsékkel végzett kísérletek.....	49
6.1.1	A nyomáskülönbség hatásának vizsgálata mikroszemcsés rendszerekre	50
6.1.2	A térfogatáram hatásának vizsgálata mikroszemcsés rendszerekre	51
6.1.3	Permetátum fluxusának vizsgálata az idő függvényében.....	53
6.1.4	Ellenállás értékek bemutatása.....	55
6.2	Ózonkezelés és membránszűrés kombinációjával végzett kísérletek.....	58
6.2.1	Gyógyszeripari szennyvízzel végzett kísérletek.....	58
	A megfelelő membránszűrési eljárás kiválasztása, a membránok jellemzése.....	58
	Ózonkezelés hatása a különböző membránok fluxus értékeire	61
	Ózonkezelés hatása a nanoszűrésre	63
	A gyógyszeripari szennyvíz nanoszűrésének matematikai modellezése.....	68
	Költségbecslés.....	70
6.2.2	Húsipari szennyvízzel végzett kísérletek	74
	Az ózonkezelés hatása a húsipari szennyvíz KOI értékére	75
	Az ultraszűrés hatása a húsipari szennyvíz KOI értékére.....	76
	Az ózonkezelés hatása a membránszűrés fluxusára.....	77
	Az eltömődési ellenállás alakulása az ózonkezelés után	78
	Regressziós összefüggések	79
6.3	Olajipari szennyvíz tisztítása kombinált technológiával	83
6.3.1	Az előkezelések hatékonyságának vizsgálata	84
6.3.2	A kombinált membránrendszer hatékonysága.....	86
6.3.3	Tisztított víz minősége	88
6.3.4	Költségbecslés	89
7	KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK.....	92
8	ÖSSZEFOGLALÁS	93
9	ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK.....	96
10	SUMMARY	100
11	IRODALOMJEGYZÉK	103
12	A DOKTORI ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ KÖZLEMÉNYEK	110
13	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	112

1 JELMAGYARÁZAT

<i>3DTA</i>	laboratóriumi membránszűrő berendezés	
<i>a</i>	az ozmózisnyomás modellben szereplő állandó	
<i>A_M</i>	szükséges membránfelület	[m ²]
<i>Á_M</i>	a membrán egységára	[Ft/m ²]
<i>B</i>	a permeabilitási együtthatót	[m ³ /m ² h bar]
<i>BOI</i>	biokémiai oxigénigény	[mg/L]
<i>BK</i>	az összes beruházási költség	[Ft/év]
<i>BK_M</i>	a membrán beruházási költsége	[Ft/év]
<i>BK_O</i>	az ózongenerátor telepítési költsége	[Ft/év]
<i>c</i>	koncentráció	[mol/dm ³]
<i>CA</i>	cellulóz acetát	
<i>c_b</i>	a főtömeg koncentrációjára	[kmol/m ³]
<i>c_F</i>	oldott anyag koncentrációja a betáplálási áramban	[kmol/m ³]
<i>c_G</i>	gélréteg koncentrációja	[kmol/m ³]
<i>c_m</i>	oldott anyag koncentrációja a membrán mellett	[kmol/m ³]
<i>c_P</i>	az oldott anyag koncentrációja a permeátumban	[kmol/m ³]
<i>c_k</i>	az oldott anyag koncentrációja a koncentrátumban	[kmol/m ³]
<i>D</i>	diffúziós együttható	[m ² s ⁻¹]
<i>E_{á_v}</i>	a villamos energia egységára	[Ft/kWh]
<i>E_O</i>	az ózongenerátor energia igénye	[kWh]
<i>E_{SZ}</i>	szivattyú energia igénye	[kWh]
<i>J</i>	permeátum fluxus	[L/m ² h]
<i>J/J_W</i>	relatív fluxus	
<i>J₀</i>	kezdeti fluxus	[L/m ² h]
<i>J_{norm.}</i>	nyomásra normalizált fluxus értékek	[L/m ² hbar]
<i>J_W</i>	tiszta víz fluxus	[m ³ /m ² s]
<i>J_{WT}</i>	desztillált vizes fluxusok a szennyvízszűrőket követően	[m ³ /m ² s]
<i>J_{WF}</i>	desztillált vizes fluxusok a szennyvízszűrőket után eltömődött pórusú membránnal és a gélréteg lemosása után	[m ³ /m ² s]
<i>J*</i>	kritikus fluxus	[L/m ² h]
<i>k</i>	eltömődési index	
<i>KOI</i>	kémiai oxigénigény	[mg/L]
<i>l</i>	a fény által anyagban megtett távolság (fényút hossza) [cm]	
<i>MDU</i>	(Mobil Design Unit) szennyvíztisztító mobil egység	
<i>MEUF</i>	(Micellar-Enhanced UltraFiltration) micellaképződéssel elősegített ultraszűrés	
<i>MF</i>	mikroszűrés	
<i>MF/KI</i>	mikroszűrő berendezés	
<i>NF</i>	nanoszűrés	
<i>NMWL</i>	(Nominal Molecular Weight Limit) membr. névleges vágási értéke	[Da]
<i>NTU</i>	Nephelometric Turbidity Unit-zavarosság mértékegysége	
<i>ÖK</i>	Összes költség	[Ft/év]
<i>PES</i>	poliészter-szulfon	
<i>PS</i>	polisztirol	

PVDF	poli(vinilidén-fluorid)	
Q_V	recirkulációs térfogatáram	[m ³ /h]
R	visszatartási érték	[%]
R'	az egyetemes gázállandó	[J (kmolK) ⁻¹]
RC	regenerált cellulóz	
Re	Reynolds szám	
R_{cake}	szűrőlepeny ellenállás	[m ⁻¹]
R_G	gélréteg okozta ellenállás	[m ⁻¹]
R_M	membrán saját hidrodinamikai ellenállása	[m ⁻¹]
RO	fordított ozmózis	
R_T	teljes vagy összes ellenállás	[m ⁻¹]
R_F	pórusos eltömődés által okozott ellenállás	[m ⁻¹]
SAR	nátrium adszorpció arány (Sodium Adsorption Ratio)	[meq/L]
SDI	(Silt Density Index) iszap sűrűségi mutató	
t	membránszűrés ideje	[h]
T	az oldat abszolút hőmérséklete	[K]
T_B	a bakelitet tartalmazó oldat	
	permeátumának zavarossága	[NTU]
T_K	a bakelitet nem tartalmazó oldat	
	permeátumának zavarossága	[NTU]
TMP	(TransMembrane Pressure) a membrán két oldala	
	közi nyomáskülönbség	[MPa]
TOC	összes szerves széntartalom	[C mg/liter]
TSS	(Total Soluble Solid) szárazanyag-tartalom	[°Brix]
TR	(Turbidity Ratio) relatív zavarosság	
UF	ultraszűrés	
$\ddot{U}K$	az összes üzemeltetési költség	[Ft/év]
$\ddot{U}K_O$	az ózongenerátor üzemeltetési költsége	[Ft/év]
$\ddot{U}K_{SZ}$	a szivattyú üzemeltetési költsége	[Ft/év]
$\ddot{U}K_T$	a membránok tisztítási költségei	[Ft/év]
V_F	az üzem kapacitása	[m ³ /nap]
$V_{Betáp}$	Betáplált oldat térfogata	[m ³]
V_{Konc}	Koncentrátum térfogata	[m ³]
VRR	(Volume Reduction Ratio) sűrítési arány	
$VSEP$	(Vibratory Shear-Enhanced Processing) vibrációs	
	membránszűrő berendezés	
Y	kihozatal	[%]
β	anyagátadási együttható	[m ² s ⁻¹]
β'	koncentráció polarizáció	
δ	hidrodinamikai határreteg vastagsága	[m]
Δp_{TM}	a transzmembrán nyomáskülönbség	[bar]
Δp^*_{TM}	kritikus nyomás	[bar]
$\Delta\pi$	ozmotikus nyomáskülönbség	[Pa]
ε	moláris abszorpció együttható	[dm ³ /mol*cm]
τ	működési idő	[h/év]
η	dinamikai viszkozitás	[Pas]
π	ozmózis nyomás	[Pa]
Θ_M	a membrán amortizációja	[év]

2 BEVEZETÉS

A víz az életfontosságú természeti javak nélkülözhetetlen eleme. Ősidők óta kiemelt szerepe volt a földi élet, a termelés, a társadalmi-gazdasági fejlődésben. A vízzel való gazdálkodás egyik fontos eleme a szennyvíztisztítás, amely lehetővé teszi az üzemek számára a víz újbóli felhasználását. Az ipari termelési folyamatok során keletkező szennyvizek összetétele és jellemzői jelentősen különböznek egymástól, ezért a tisztításukra különféle módszereket alkalmaznak, melyeknek széleskörű választéka áll rendelkezésünkre. A környezetvédelmi követelmények szigorodása az utóbbi évtizedekben a szennyvíztisztítási technológiák folyamatos fejlődését eredményezte. A jogi szabályozás a gazdaság szereplőit környezetkímélő technológiák alkalmazására, a természeti elemek védelmére és a károsító hatások enyhítésére, megszüntetésére ösztönzik. Ennek következtében az iparban alkalmazott különböző szennyező anyagok leválasztása a szennyvízből a környezetvédelem egyik fontos feladata.

Mint szennyvízkezelési lehetőséget, a nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárásokat vizsgáltam kísérleti munkám során. A nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárásoknak számos előnye van a hagyományosan használt technológiákhoz képest: alacsony az energiafelhasználásuk, hőhatást, adalékanyag hozzáadást nem igényel, jó minőségű, tiszta végtermék érhető el. Ezen előnyös tulajdonságok következtében a hagyományos technológiákat helyettesítheti vagy kombinálva más technológiákkal komplex rendszerként is működtethető. A szűrési eljárások közül a megfelelő technológia kiválasztásában fontos szerepet játszik az, hogy az adott iparág mivel foglalkozik és milyen szennyezettségű vizet bocsát ki. Továbbá kiemelendő a szennyezők összetétele, és az elérni kívánt tisztaság, amely nagymértékben befolyásolja a szűrés hatásfokát.

Napjainkban a legnagyobb problémát a membrános műveletek alkalmazása során az eltömődés okozza, amelynek hatására a szűrési sebesség jelentősen lecsökken, gyengül a szeparációs művelet hatékonysága, végül le kell állítani az elválasztást, a membránt kitisztítani vagy újra cserélni kell. Tehát az előkezelés általában szükséges a membránmodul előtt, máskülönben a membrán gyorsan eltömődik. Ezért a membrántechnikát gyakran összekapcsolják más eljárásokkal, ezáltal javítva a membránszűrés hatékonyságát. Ennek előnye, hogy alacsonyabbak lesznek a költségek és csökken az energiafelhasználás és a különböző eljárások kombinációjával olyan célt is elérni, melyet külön-külön nem lehetett volna.

Munkám során ezért különböző kombinált rendszereket vizsgáltam, melynek során membránszűrés más technológiákkal történő együttes alkalmazhatóságát vizsgáltam az ipari szennyvizek tisztításában: 1. mikroszemcsék használata mikroszűrés során, 2. ózonos előkezelés alkalmazása nanoszűrő és ultraszűrő membrán hatékonyságának javítására, 3. kombinált membránrendszer használata (ultraszűrés és fordított ozmózis).

Kísérleteim során ezen kombinált technológiák alkalmazási lehetőségeit vizsgáltam ipari szennyvizek tisztítása során. Vizsgáltam, hogy a különböző előkezelések hogyan hatnak a további szűrhetőségre, a fluxusra és a membrán eltömődésére. Emellett célom volt az ipari szennyvizek által jelentett magas szervesanyag-terhelés csökkentése.

3 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

3.1. Az ipari szennyvizek tisztítása

Vízszennyezésnek nevezzük azt a környezetszennyező folyamatot, melynek során a víz, főként emberi tevékenységből kifolyóan, rosszabb minőségűvé válik. A vízszennyezés hatására a felszíni és felszín alatti vizek minősége oly módon változik meg, hogy a víz alkalmassága emberi használatra vagy a benne zajló természetes életfolyamatok biztosítására csökken vagy megszűnik. A vízszennyezést okozó emberi tevékenységek kommunális eredetűek, vagy a termelésből származnak vízfelhasználások során.

Az ipari használt vizek a következők: hűtő, illetve gőzrendszerek kibocsátott vizei; technológiai használt víz, üzemi szociális használt vizek, az üzem területéről elvezetendő csapadékvíz. Az ipari szennyvizek minősége az iparágtól és a gyártási technológiától nagymértékben függenek (Fonyó és Fábry, 1998)

A kibocsátott szennyvíz minőségét általában több paraméter együttes megadásával lehet jellemezni. A szennyvízminőség jellemzésére használt leggyakoribb mérőszámok:

- Lebegőanyag tartalom: A szennyvízben lévő szuszpendált anyagok, ülepedőképes illetve kolloid méretű részecskék adják.
- Nitrogén- és foszforformák: A szennyvizek többféle nitrogén vegyületet tartalmaznak. Az egyes nitrogénformák értékeit nitrogénben kifejezve hasonlíthatjuk egymáshoz. Az ammónium-nitrogén, a nitrit-nitrogén és a nitrát-nitrogén adja az összes szerves nitrogén tartalmat. Ha ehhez hozzáadjuk a szerves-N mennyiségét, akkor kapjuk a szennyvízminta összes nitrogén tartalmát (Barótfi, 2000).
- Szervesanyag tartalom paraméterei: Közismert a szerves anyagok változatossága, igen nagy száma. A szerves szennyezők analitikai meghatározása drága, komponensenkénti megadása ezért igen bonyolult és gazdaságtalan volna. Az analitikai megadás helyett a gyakorlatban a szerves anyag tartalom jellemzésére egy egyszerű jellemzési mód - a lebontásához szükséges oxigén igénnyel való jellemzés - terjedt el. A szerves anyag tartalom mérésére alkalmazott összegparaméterek:
 - BOI_5 : biológiai oxigénigény [O_2 mg/liter]. A szerves anyagok oxidálása a környezetben biológiai úton valósul meg. Az eközben jelentkező oxigén

szükséglet alapján levezetett mérőszám a BOI, azaz biokémiai oxigén igény.

- KOI: kémiai oxigénigény [O_2 mg/liter]: Biológiai úton nem lehet minden szerves anyagot oxidálni. Ezért az oxidáló vegyszerekkel mérhető oxigénigény a KOI - azaz kémiai oxigén igény. Értéke szükségszerűen eltér, nagyobb - mint a jellemző BOI érték. TOC: összes szerves széntartalom [C mg/liter] (Vermes,1997).

Az ipari szennyvizek a nehezen lebontható szerves vegyületek viszonylag magas aránya miatt egyelőre problémát jelentenek. Különböző határértékek vonatkoznak a szennyvíz élővízbe való közvetlen bevezetésére, valamint a közcsatornába való kibocsátására, illetve egyes tevékenységekre vonatkozóan ezen túlmenően technológiai határértékek betartása is szükséges (Ábrahám és trs., 2007). A szennyvizek befogadóba való közvetlen bevezetésére vonatkozó kibocsátási határértékeket a 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet 2. sz. melléklete tartalmazza. A melléklet vízminőség-védelmi területi kategóriák szerinti bontásban határozza meg a szennyező anyagok kibocsátási határértékeit. A négy fő kategória a Balaton és vízgyűjtőjének közvetlen befogadói, egyéb védett területek befogadói (pl. Velencei-tó, Fertő-tó, Tatai tó, a Duna és a Tisza bizonyos szakaszai, stb.), időszakos vízfolyások befogadói, valamint az ún. általános védettségi kategória befogadói (1. táblázat).

1.táblázat A szennyvizek befogadóba való közvetlen bevezetésére vonatkozó, vízminőségvédelmi területi kategóriák szerint meghatározott dikromátos oxigénfogyasztás kibocsátási határértékei

Területi kategóriák	Kémiai oxigénigény KOI_k (mg/L)
1.Balaton és vízgyűjtője közvetlen befogadói	50
2. Egyéb védett területek befogadói	100
3. Időszakos vízfolyás befogadó	75
4. Általános védettségi kategória befogadói	150

A közcsatornába bocsátható szennyvizek szennyezőanyag-tartalmának küszöbértékeit a rendelet 4. sz. mellékletében találhatjuk meg. Néhány fontosabb szennyvízminőségi paraméter közcsatornába bocsáthatóságának küszöbértékeit szemlélteti a 2. táblázat.

2.táblázat Különböző szennyvízminőségi paraméterek közcsatornába
bocsáthatóságának határértékei

Szennyvíz minőségi paraméter	Határérték (mg/L)
Kémiai oxigénigény (KOI_K)	1000
Biokémiai oxigénigény (BOI_5)	500
Összes nitrogén	150
Összes foszfor	20
Összes só	2500

Azokat a szennyvizeket, amelyek nem felelnek meg a közcsatornába, vagy közvetlenül a befogadóba bocsáthatóság feltételeinek, a szennyvíz jellegének és a kibocsátási követelményeknek megfelelő módszerrel kezelni szükséges. A vizeket (vagy közcsatornát) károsan szennyező üzemekre szennyvízbírság (csatornabírság) vethető ki.

Vízkészleteink szűkülése, a vízdíjak növekedése, az ipari létesítményektől elvárt környezettudatosság, és a kibocsátásra vonatkozó egyre szigorodó előírások következtében az ipari szennyvíztisztítás jövője várhatóan a tisztított víz újrafelhasználásán fog alapulni. Hosszú távon a tisztított víz többszöri felhasználásával természetes vízkészleteinket és élővizeinket is kíméljük. A használt vizek újrafelhasználása az ipari szennyvíz tisztítása szempontjából tehát egyre inkább szükségessé válik.

3.1.1 Gyógyszeripari szennyvizek

A gyógyszeripar szennyvizeit a nagy változékonyság jellemzi. Még egy üzemben belül is változik a szennyvíz minősége, mivel a termékváltás üzemben belül 3–5 évenként történik meg. Teljes gyártósorok állnak át az új technológiákra, melyek döntően kihatnak a szennyvíz minőségére. A gyógyszergyárak általában 3 egymástól eltérő jellegű vizet bocsátanak ki, melyek közül a hűtővizek többségében hővel szennyezettek, a technológiai vizek, melyek elsősorban magas szervesanyag-tartalmukkal jellemezhetők, valamint az üzem szociális-fekáliás szennyvizei, melyek hasonlóak az egyéb üzemek szennyvizeivel. A magas szervesanyag-tartalmú technológiai szennyvizek szélsőséges pH-val és magas oldószertartalommal jelentkeznek (Byung et al., 2007). Attól függően, hogy milyen gyógyszeripari termék gyártására van épp beállva az üzem, ahhoz tartozó szerves szennyező anyagok okozzák a KOI érték magas szintjét (Taro and Kota. 2007). A membrántechnika költségtakarékos megoldást jelenthet a gyógyszeripari szennyvizek

magas szerves anyag tartalmának csökkentésében és a határértékek betartásának érdekében, ezt bizonyítja az is hogy a membránszűrési technológiát egyre magasabb arányban alkalmazzák a gyógyszeriparban (Vacura, 2008).

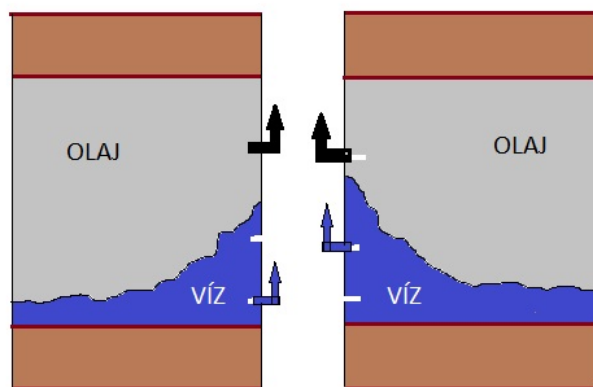
3.1.2 Húsipari szennyvíz jellemzői és tisztítása

A húsipar szennyvize az élelmiszeripar egyik legtöbb gondot okozó anyaga. A húsipari szennyvizek igen nagy mennyiségű vért, állati fehérjét és zsírt tartalmaznak. Sok bennük a darabos szennyezés, amelyek hús és béldarabkák, köröm lehetnek. Mindemellett igen nagy mennyiségű szerves anyagot, gyomor- és béltartalmat, hígtrágyát, szőrt is tartalmaznak, ezért rövid időn belül erőteljes rothadásnak indulnak, intenzív szagképződés mellett. Egészségügyi szempontból magas baktérium fertőzőtlenség jellemzi, döntően patogén Salmonella törzsekkel. Ezek miatt szükséges a szennyvíz teljes körű tisztítása mielőtt kiengedjük a fogadóba (Bohdziewicz & Sroka, 2005). Ezek a szennyeződések magas kémiai oxigénigényt okoznak, tehát különösen fontos a KOI csökkentése. Húsipari szennyvizek esetében a KOI értéke nyers szennyvizeknél 3000-6000 mg/l értéket is elérhet (Sroka et al., 2004).

Hagyományos tisztításnak nevezhetőek azon megoldások, ahol a mechanikai előtisztítás (szűrőrácok, dobszíták, stb.) után kémiai, vegyszeres flokkuláció- flotáció útján kívánják a kellő hatásfokot biztosítani, de a rendkívül nagy vegyszerköltség, a komplikált üzemeltetés és a keletkező nagy mennyiségű iszap sűrítése, víztelenítése és az iszapok elhelyezése jelent problémát, ill. költséget (Horvát, 1993). A hagyományos megoldások költségeinek csökkentése érdekében szükségessé vált a költségtakarékos megoldások kidolgozása és alkalmazása, a határértékek betartásának érdekében, melyre megoldást jelenthet a membrántechnika (Békássyné és Vatai, 2001; Bohdziewicz and Sroka, 2005).

3.1.3 Kőolajipari szennyvizek

A kőolaj felhalmozódásához egy megfelelő geológiai alakzat szükséges, amelyben egy nagy permeabilitású (áteresztőképességű) kőzetet felette egy nem áteresztő réteg határol, és hogy az olaj ne vándorolhasson, tovább valamelyest dóm alakúnak kell lennie, ezt kőolajcsapdának is nevezik (1. ábra). A csapdában általában az olajtartalmú réteg alatt egy vizet, felette pedig egy gázt tartalmazó réteget is találunk (Pei & Jörg, 2006). A célrétegek általában nagyobb mélységben, 1000 m alatt vannak.



1.ábra A kőolajcsapda (saját készítés)

A gáz és olajmezőkön az olajjal, gázzal kísért folyadék és szilárd szennyeződés is érkezik kisebb nagyobb mennyiségben. Ezek leválasztása és elkülönítése fontos feladat. A folyadék legnagyobb része általában víz, melyet megtisztítás után legtöbbször visszajuttatnak a föld mélyébe. A vizek kezelése és a megfelelő rétegbe (rétegekbe) való visszajuttatása körültekintő tervezést, kivitelezést igényel, amely igen költséges (Shpiner et al., 2009). Az olajfúrás során keletkező szennyvíz tartalmaz szerves és szervetlen anyagokat is. Számos tényező befolyásolja a fizikai és kémiai összetételét, mint a geológiai elhelyezkedése és az olajmező kora (Veil et al., 1997). Fontos tehát egy olyan tisztítási technológia megtervezése, mely időtálló módon a vizek minőségi és mennyiségi változásait hatékonyan kezelni tudja (Hansen and Davies, 1994).

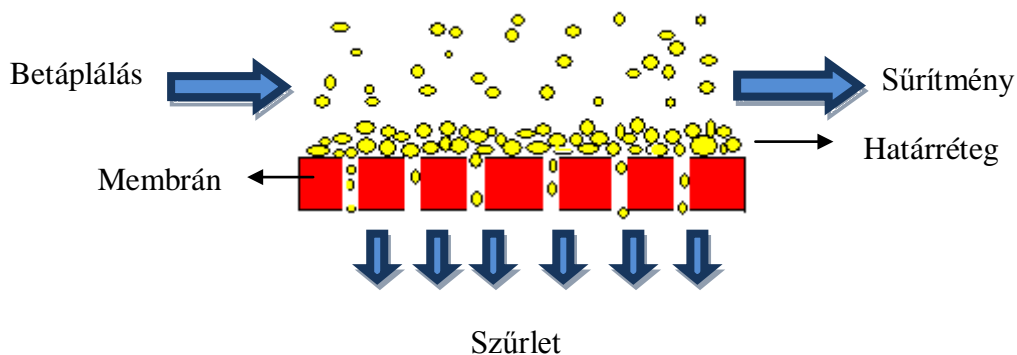
A víz a szennyeződések oldott és oldatlan állapotban (lebegő anyagként) is tartalmazza. A lebegő anyagok általában tisztán mechanikai módszerekkel kiválaszthatók. Az oldott szennyezők kiválasztása már kicsit bonyolultabb. A legtöbb esetben vegyi kezelést igényel. Ez arra irányul, hogy a szennyezők csapadék formájában kiválva az oldatból ülepedhető és/vagy szűrhető méretű lebegő anyaggá alakuljanak (Fakhru'l-Razi et al., 2009).

A membrán szeparáció egy ígéretes technológia a szennyvizek tisztítására. Az ultraszűrő membrán az egyik leghatékonyabb módszer az olajok szétválasztására a vízből, és ehhez nincs szükség vegyszeradagolásra, az energia költsége alacsony és kicsi a helyigénye is (He and Jiang, 2008). Burnett (2004) az ultraszűrést a fordított ozmózissal kapcsolta össze, és ezáltal egy hatékony eljárást kapott az olajipari szennyvizek tisztítására. A gyakorlatban gyakran használják a különböző fizikai, kémiai és biológiai módszereket előkezelésként is a membránszűrés előtt (Barrufet et al, 2005; Dyke, 1992; Tao et al., 1993).

3.2 Membránműveletek alapjai

3.2.1 Membránműveletek legfontosabb jellemzői

A membránműveletek a modern szétválasztási eljárások sorába tartoznak. Alapja, hogy a szűrendő oldatot két részre osztja a membrán tulajdonságaitól függően (pl. pórusméret, oldékonyság). A permeátumra vagy szűrletre, amely az anyagnak az a része, amely a membránon átáramlott, és a koncentrátumra vagy sűrítményre, amely a betáplált anyag azon része, amelyet a membrán visszatart. (Fábry, 1992). A membránműveletek során valamilyen hajtóerő hatására szelektív transzport megy végbe a membránon (2. ábra). A hajtóerő lehet a nyomás, a koncentráció különbség, az elektromos potenciál vagy a hőmérséklet gradiense. A membrán egy permszelektív gát, amely két vagy több komponensből álló elegy egyes komponenseit átereszt, más komponenseit részben visszatartja. Ez azt is jelenti, hogy a művelet célterméke lehet mind a maradék, mind a permeátum. Ha célunk a koncentrálás, akkor a sűrítmény lesz a főtermék. Ha viszont egy értékes komponenst kívánunk tisztítani, a szűrlet is lehet a cél. Ezeknek a műveleteknek az előnye, hogy kisebb az energiaigényük, mint az egyéb szétválasztási műveleteké, és a megfelelő membrán kiválasztásával eredményesebbé tehető a művelet (Bélafiné 2002).



2. ábra A membrán szeparációs műveletek elve (saját készítés)

A membránszűrési műveletek előnyei:

- fázisátmenet nélküli szeparációt jelentenek,
- folyamatossá tehető,
- könnyen kombinálható más műveletekkel (kombinált eljárások)
- energiaigényük kisebb

- mivel nincs szükség hőkezelésre, az élelmiszerben jelenlévő hőérzékeny anyagok sérülése, elbomlásának veszélye a minimumra csökken, és nagymennyiségű hűtővíz felhasználása sem szükséges.

A membránszűrési műveletek hátrányai:

- a koncentráció-polarizáció
- eltömődés
- a membránok rövid élettartama

3.2.2 Membránok anyaga és konfigurációi

Az összes membrános műveletnek van egy közös vonása: a membrán. A membrán minden membrános művelet középpontja, s két fázis közötti permszelektív gátnak tekinthető. A membránokat sokféleképpen lehet csoportosítani: vastagságuk szerint, felépítésük szerint, töltésük szerint, eredetük szerint stb. A membránok két alaptípusa a szimmetrikus és az aszimmetrikus membrán.

A membránokat anyagukat tekintve a következő csoportokba sorolhatjuk be:

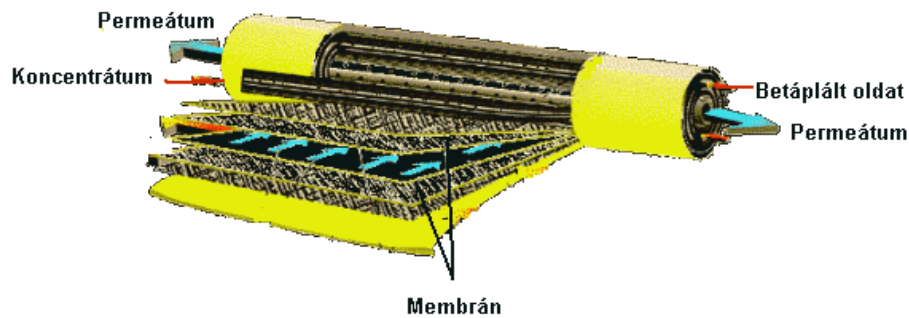
1. Természetes
 - élő pl: sejtfa
 - nem-élő pl: liposzómák
2. Szintetikus
 - szerves:
 - polimer pl: CA, PS
 - folyadék
 - szervetlen pl: kerámia, fém

A modul típusát, azaz a membrán térbeli elrendezését konfigurációnak nevezzük. A különböző membránkonfigurációk kifejlesztése során a cél mindig az, hogy lehetőség szerint növeljük a modul térfogatára vonatkozó effektív membrán felületet (m^2/m^3).

Ez alapján lehet:

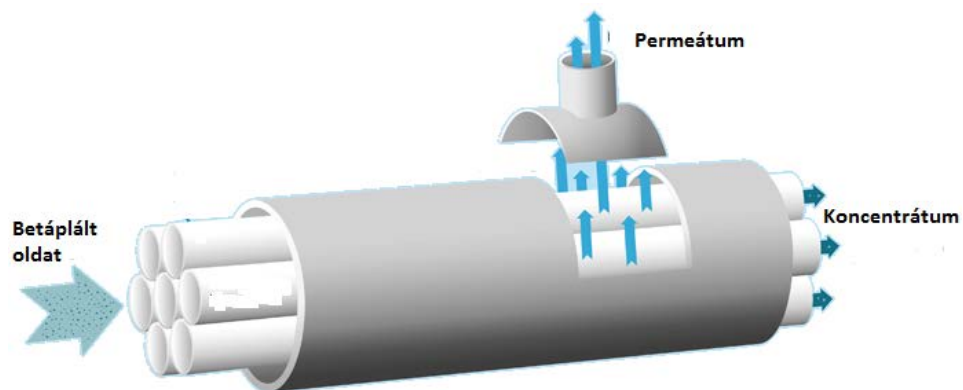
- lapmodul: Ez volt az első iparilag alkalmazott membrán- illetve modul típus. A modul lapmembránokból és a köztük található tartóelemekből épül fel, melynek elhelyezése lehet függőleges vagy vízszintes. Előnye az egyszerű felépítés, szerelhetőség, hátránya viszont a nagy helyigény. A modul térfogatára vonatkoztatott fajlagos membrán felület általában $100 - 400 \text{ m}^2/\text{m}^3$ közé esik.
- spiráltekercs modul (3. ábra): A lapmembránoknál fellépő nagy helyigény problémájának megoldására fejlesztették ki a spiráltekercs modulokat. Több sík

formájú membránt tekercselnek fel együtt spirál alakban egy perforált csőre, majd az egészet egy nyomócső burkolattal látják el. A folyadékot tengelyirányban áramoltatják. A koncentrátum az elválasztó felület mentén lép ki, míg a permeátum a perforált csövön keresztül távozik. A térfogategységre eső membránfelület itt 300 – 1000 m²/m³ közötti érték.



3.ábra Spiráltekercs modul (<http://oxigendusviz.honlapom.com>)

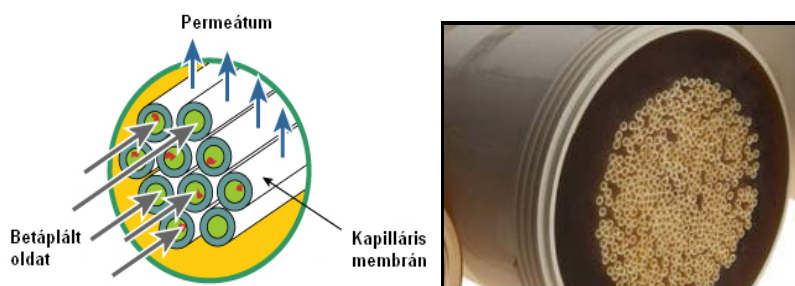
- csőmembrán modul (4. ábra): A legegyszerűbb csőmodul egyetlen cső alakú membránból áll, amit külső köpeny burkol. Gyakoribb azonban, hogy több csövet helyeznek el egy modulon belül. Előnye, hogy közel turbulens áramlást lehet rajta létrehozni, nagy szárazanyag-tartalmú és viszkózus folyadékok is könnyen szűrhetők. A térfogategységre eső membránfelület általában kisebb, mint 300 m²/m³.



4.ábra Csőmembrán modul (<http://www.kochmembrane.com>)

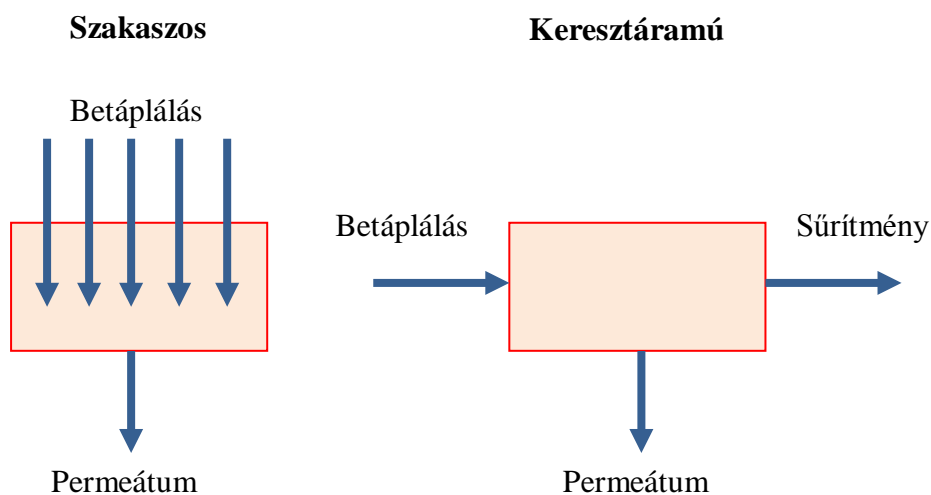
- üreges szál, vagy kapilláris típusú (5. ábra): Ez a típus nagyszámú kapillárisból áll. A kapillárisok átmérője leggyakrabban 0,5 – 1,5 mm. A kapillárisokot mindkét végét műgyantába való beöntéssel rögzítik. A modulban

elhelyezett kapillárisok hossza és száma változó, ezzel a modulok teljesítménye változtatható. A modult többnyire külső köpennyel látják el, de köpeny nélküli modulok is előfordulhatnak. Térfogategységre jutó effektív membránfelület ezeknél a modultípusoknál a legnagyobb $600 - 1200 \text{ m}^2/\text{m}^3$, hátrányuk viszont, hogy érzékenyebbek az eltömődéssel és koncentráció – polarizációval szemben, valamint szerelhetőségük nehézkes.



5. ábra Kapilláris modul (<http://www.meco.com>; <http://www.kochmembrane.com>)

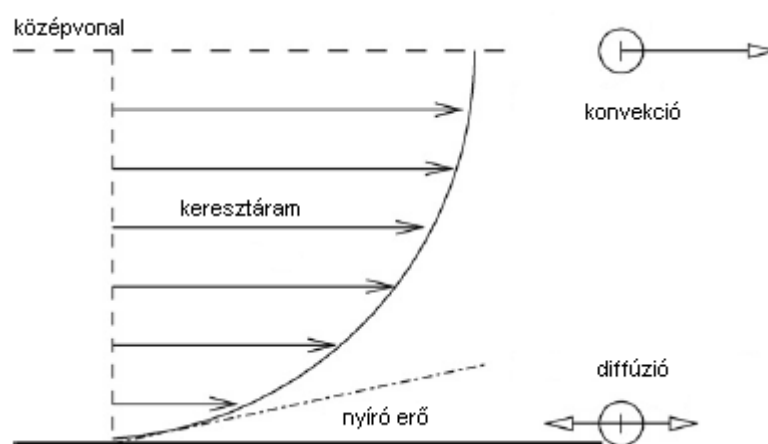
A membránmodulok működési módozata alapvetően kétféle lehet: szakaszos (dead – end) illetve keresztáramlásos (cross – flow) üzemmód (6. ábra). A szakaszos üzemmódnál a betáplálás árama merőleges a membránfelületre, s a szűrés során szűrőlepleny képződik, amely egy idő után annyira eltömi a membránt, hogy a műveletet le kell állítani, a membránt kitisztítani, s ekkor indulhat újra a szeparáció.



6.ábra. A két alapvető modulműködtetési forma (saját készítés)

A keresztirányú üzemmódnál a betáplálási irány párhuzamos a membrán felületével, így ez az áramlás folyamatosan tisztítja a membránt, és az eltömődés jóval kisebb arányú. Így akár folyamatos működtetés is megvalósítható.

Méréseimhez cross-flow típusú berendezéseket használtam. A cross-flow, vagy keresztáramú szűrés olyan eljárás, amelynél a szűrendő oldatot a membrán felületéhez képest tangenciálisan áramoltatjuk. Azonban a membrán felületén ekkor is kialakul, egy ún. gél réteg, amelyben a részecskék dúsulnak, nagyobb lesz a szűrési ellenállás, tehát csökken az oldószer áthaladási sebessége, fluxusa. A membrán felületével párhuzamosan cirkuláltatott oldat sebességének növelésével a gélréteg vastagsága és ezzel párhuzamosan az ellenállása is csökkenthető. A szűrési nyomás növelésével szintén növekszik a fluxus, de egy bizonyos nyomáson túl a szűrletteljesítmény már nem növelhető, mivel a gélréteg és az oldat főtömegének koncentrációkülönbsége következtében kialakult ellenáramú diffúzió szabályozza a fluxust.



7.ábra A membrán felületénél kialakuló áramlási viszonyok a szűrés során
(Kim & Liu, 2008)

A cső középvonalánál a részecskék csak a membrán felületével párhuzamos irányban haladnak. A membrán felületénél a részecskék már véletlenszerűen mozoghatnak, mert más erők is hatnak rá. A szűrőlepeny koncentrációja mindig nagyobb, mint a betáplált oldat koncentrációja, ezért egy ellenáramú diffúzió alakul ki, ezt nevezzük koncentráció polarizációnak. A nagyobb nyíróerő enyhítheti a koncentráció polarizációt, mivel a részecskéket elmozdítja az iszaplepenyből, ezáltal csökkentve a koncentrációját.

3.2.3 Membránszeparáció jellemző mutatói

- *Szűrletfluxus:* A membránszeparációs eljárások során anyagátadás történik a membránon keresztül. E transzport általánosságban jellemezhető a fluxussal (J [L/m^2h]), amely az esetek többségében arányos a transzport hajtóerejével, a nyomáskülönbséggel. A szűrlet fluxus a membrán egységnyi felületén egységnyi idő alatt átjutott permeátum

menyisége. Az eltelt idő, a lefolyt szűrlet térfogata és a membrán aktív felületének ismeretében kiszámítható a fluxus ($\text{L/m}^2 \text{ h}$ mértékegységben). A membránokon keresztül megvalósuló szeparáció során a fluxus egyenes arányban áll a hajtóerővel, s fordítottan arányos a viszkozitással, és az elválasztáskor fellépő teljes ellenállással.

$$J = \frac{\Delta p}{\eta \cdot R} \quad (1)$$

Ahol,

J: fluxus, azaz térfogatáram sűrűség [$\text{L/m}^2 \text{ h}$], [$\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ s}$]

Δp : nyomáskülönbség [Pa]

η : dinamikai viszkozitás [Nsm^{-2}]

R: szűrési ellenállás [m^{-1}]

- *Normalizált fluxus (J_n):* A mért fluxus értékeket elosztotjuk a membránszűrés során alkalmazott nyomással, ezáltal összehasonlíthatóvá válnak a különböző nyomáson végzett membránszűrések fluxus értékei is.
- *Relatív fluxus (J/J_w):* A membrán egyik fő jellemzője a tiszta víz térfogatárama a membránon keresztül, vagyis a tisztavíz-fluxus. Ha a szennyvízzel mérünk, a szűrlet fluxusnak kisebb értékűnek kell lennie, mert a kiszűrt anyagból gélréteg alakul ki a membrán felületén. A szennyvízzel történő mérés során kapott átlagos permeátum fluxus értékek (J) és a tisztavíz fluxus (J_w) aránya adja meg az oldat szűrhetőségét, a relatív fluxust.
- *Membránvisszatartás:* A membrán szelektivitása kifejezhető a retenciával azaz a visszatartással. A membrán a különböző anyagokat más-más mértékben tartja vissza, ezért a visszatartás (retenció) minden anyagnál eltérő. A retenció megadja, hogy az adott komponensre vonatkozóan a kiindulási oldat hány %-a maradt vissza a koncentrátumban:

$$R = \left(1 - \frac{c_P}{c_K}\right) \cdot 100 \quad (2)$$

Ahol, a c_P az oldott anyag koncentrációja a permeátumban, és c_K az oldott anyag koncentrációja a koncentrátumban. Az R dimenzió nélküli szám, így nem függ az alkalmazott koncentráció egységétől.

- *Besűrítési arány* (VRR- Volume Reduction Ratio)

$$VRR = \frac{V_{Betáp}}{V_{Konc}} \quad (3)$$

Ahol,

$V_{Betáp}$: Betáplált oldat térfogata [m^3]

V_{Konc} : Koncentrátum térfogata [m^3]

- *Eltömődési index* (*Fouling Index-k*): A permeátum fluxusa leírható a mérési idő segítségével:

$$J = J_0 \cdot t^{-k} [L/m^2h] \quad (4)$$

Ahol,

J_0 : kezdeti permeátum fluxus [L/m^2h]

t : szűrési idő [h]

k : eltömődési index

Az eltömődési index (k), a mért adatokból a $J=f(t)$ függvény segítségével hatványfüggvény illesztésével számolható ki (Kertész et al., 2009).

3.2.4 Nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárások

A nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárásoknál a membrános művelet hajtóereje a membrán két oldala között fennálló nyomáskülönbség. Az oldott anyag, vagy részecske mérete határozzák meg az alkalmazandó membránt. A méret szerinti alkalmazhatósági tartományt a 8. ábra mutatja:



8. ábra Nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárások (saját készítés)

A mikroszűréstől a fordított ozmózis felé haladva a részecske mérete egyre csökken, következésképpen az alkalmazott membrán pórusmérete is egyre kisebb. De ez együtt jár a membrán anyagátadási ellenállásának növekedésével, s így az ugyanazon fluxushoz szükséges nyomáskülönbséget fokoznunk kell. Azonban a különböző eljárások között nem lehet éles határvonalat húzni. A szeparálandó részecske méretének növekedésével (a fordított ozmóztól a mikroszűrés felé haladva) a jellemző nyomásértékek csökkennek, ami az alkalmazott egyre nagyobb pórusú membránoknak, azok kisebb ellenállásának köszönhető.

Mikroszűrés (MF)

Ez a membrános művelet áll a legközelebb a hagyományos értelemben vett szűréshez. A mikroszűrő membránok pórus mérete a szuszpenziók és emulziók tartományával esik egybe. Így például vizes oldatból baktériumokat, kolloidokat, vagy esetleg szilárd részecskéket választhatunk le és termékként tiszta szűrletet nyerünk. A termék lehet a leválasztott nagyobb részecskék sűrítménye is. Az alkalmazott nyomás 0,2-0,6 MPa között változik. A mikroszűrés kulcsa maga a szűrőanyag, a membrán, melyeknek vissza kell tartaniuk a kívánt szilárd részecskéket, ugyanakkor lehetőleg gyorsan át kell engedniük a folyadékot. A leggyakrabban használt mikroszűrő membránok anyagai lehetnek: hidrofób polimer (pl: polipropilén, polietilén), hidrofil polimer (pl: cellulóz észterek, poliszulfon), kerámia (pl: alumínium-oxid, titán-dioxid), egyéb szerves (pl: szén, üveg, fémek). A mikroszűrő membránok tehát pórusos membránok, szerkezetileg egyaránt lehetnek szimmetrikusak és aszimmetrikusak. Főbb alkalmazási területek: gyümölcslevek, borok és sörök tükresítése; olaj-víz emulziók elválasztása; italok és gyógyszerkészítmények hideg sterilizése.

Ultraszűrés (UF)

Az ultraszűrő membránt általában makromolekulák és kolloidok leválasztására alkalmazzák. Pórusai sokkal kisebbek az MF membránokéhoz képest, így nagyobb transzmembrán nyomás szükséges. A membrán konfigurációjától függően az alkalmazott nyomás 0,2-1 MPa. Minőségét meghatározó paraméter a cut-off érték (névleges vágási érték), amely az a daltonban kifejezett globuláris fehérjére vonatkoztatott móltömeg érték, amelyet a membrán az anyagtranszport során 90%-ban visszatart. Az ultraszűréshez a kisebb pórusok kialakítási technikája miatt aszimmetrikus membránokat használnak, s ezen belül is leginkább kompozitokat. A leggyakrabban előforduló anyagok a poliszulfon,

poliamid, poliakrilonitril és származékai, cellulóz származékok és alifás poliamidok. Ultraszűrő membránokkal igen sokféle alkalmazási területen találkozhatunk: tej koncentrációja, sajtgyártásra, savó frakcionálása, tejpor előállítása, gyümölcslevek szűrése és olajos szennyvizek szeparálása.

Nanoszűrés (NF)

A nanoszűrő membránok visszatartása jóval kisebb az egyértékű ionokkal szemben, mint a fordított ozmózis membránoké. A kétértékű ionokat viszont visszatartják, mikroszennyezőkkel, kis molekulatömegű oldott anyagokkal együtt. Azoknál a sóknál, ahol az anion egyértékű (NaCl , CaCl_2), a visszatartás mértéke 20 – 80%, míg kétértékű anionnal rendelkező sók esetében (pl. MgSO_4) a visszatartás mértéke nagyobb, 90 – 98%-os. A nanoszűrésnél alkalmazott nyomás általában 1 és 3 MPa közötti. Az NF membránok mindegyike aszimmetrikus szerkezetű. A nanoszűrés energiafelhasználás szempontjából kedvező, átlagban 21%-al alacsonyabb az energiafelhasználása a fordított ozmózishoz képest.

Jellemző alkalmazási területe a felszíni vizekben lévő színezőanyagok eltávolítása, a TOC csökkentése, keménység vagy rádium eltávolítása kútvizekből, a TDS csökkentése, valamint szerves és szervesetlen komponensek elválasztása az élelmiszeriparban. A nanoszűrés alkalmazását a gyógyszeripari szennyvizek tisztítására számos kutató vizsgálta (Nghiem et al, 2004; Bellona and Drewes, 2005; Kimura et al., 2003) és magas visszatartást tapasztaltak KOI-ra, ibuprofénra és diklofenákra.

Fordított ozmózis (RO)

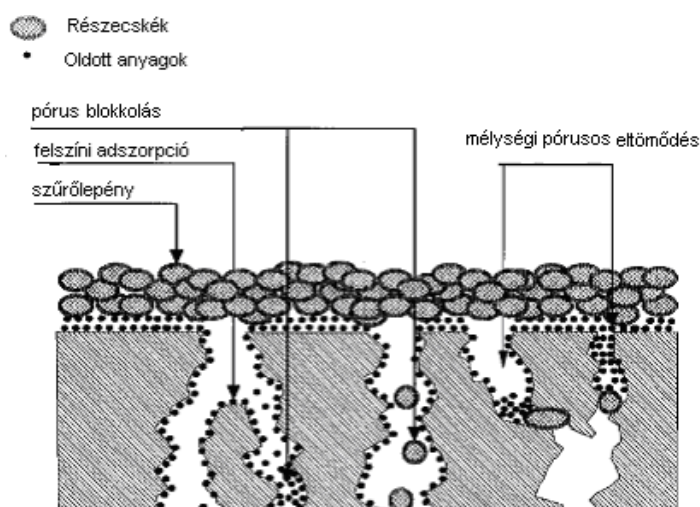
A fordított ozmózis során egy hígabb oldattól permszelektív membránnal elválasztott tömény vizes oldatra az ozmózisnyomásnál nagyobb nyomás hat. Ilyenkor a vízmolekulák a hígabb oldatba áramlanak és a töményebb oldat koncentrációját növelik. Az RO membrán akadályt jelent az oldott sók és szervesetlen molekulák számára, míg a víz akadálytalanul átjut rajta. Az oldott sók visszatartásának mértéke jellemzően 95-98%-os. Az RO-berendezések transzmembrán nyomása 2-10 MPa-ig terjedhet. A fordított ozmózis membránok mindegyike aszimmetrikus szerkezetű. Az RO-technikát ma már számtalan területen alkalmazzák, a tengervíz sóatlanításával, a brakkvizek kezelésével történő ivóvíz előállításra, hulladékvizek visszaforgatására, élelmiszer- és üdítőital-ipari célokra, biokémiai, gyógyszeripari elválasztásokra,

ivóvíz házi-tisztítására, ipari folyamatokhoz (Fritzman et al., 2007; Radjenovic et al., 2008; Vourch et al., 2005)

3.2.5 Az eltömődés mechanizmusa és annak csökkentési lehetőségei

Napjainkban a legnagyobb problémát a membrános műveletek alkalmazása során az eltömődés (fouling) okozza, amelynek hatására a fluxus jelentősen lecsökken, gyengül a szeparációs művelet hatékonysága, végül le kell állítani az elválasztást, a membránt kitisztítani vagy újra cserélni kell, s az eljárást újra kezdeni (Boerlage, 2001).

Alapvetően az eltömődés kétféle mechanizmussal játszódhat le: vagy a membrán felületére rakódnak le a részecskék, szűrőleplenyt alkotva, vagy a pórusokban rekednek a részecskék, s emiatt csökken le a fluxus (9. ábra). A pórusok felületén az elválasztandó részecskék a pórusok bemeneténél hidat képezve akadályozhatják a szeparációt, amely részleges eltömődést eredményezhet. Ha a részecske teljes egészében elfedi a pórusbejáratot, akkor ún. blokkolásról beszélünk. A pórusokban rekedő részecskék okozhatnak részleges, és teljes eltömődést. Részleges eltömődésnél a szabálytalan alakú, és mélységben változó méretű pórusba behatoló részecske megrekedhet a pórusban, ha mérete közel van a pórus adott helyen mérhető átmérőjéhez. Ekkor a részecske adott helyen fog rögzülni, eltömmedékeli a pórust. Az eltömődés teljes lesz, ha a részecske teljes mértékben kitölti a pórust az adott helyen. A membrános szeparáció során a makromolekulák (fehérjék) általában random, vagy felcsavarodott állapotban vannak jelen. Ezek a tekercsszerű molekulák általában nem képesek behatolni a membrán pórusaiba. Ha azonban a szálak valamiképpen széthajtódnak, ezek bekerülhetnek a pórusok szájába, s a teljes molekula a membrán felületére fog adszorbeálódni (Bélafeiné, 2002).



9. ábra Az eltömődés mechanizmusa (Fillaudeau at al, 1998)

Az eltömődést a membránban a szennyvíz következő összetevői okozhatják:

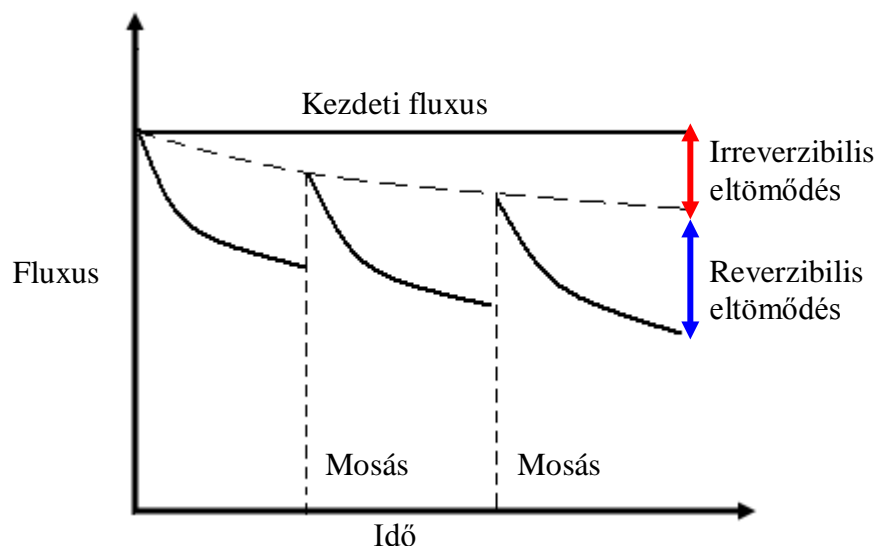
- Kolloid- és lebegő anyagok, melyek a szennyvíz zavarosságát okozzák. Ide tartoznak azok a szervesetlen anyagok is, melyek a membrán felszínén lerakódnak vagy könnyen eltömítik a membránt (pl: vas, mangán, kalcium-karbonát, kalcium-szulfát, bárium-szulfát és szilikát).

A membrán elemek kolloidális elszennyeződése a kisebb átbecsátóképesség és esetenként a kisebb só visszatartás révén rontja a berendezés teljesítményét. A legjobb rendelkezésünkre álló módszer az RO-rendszerek tápvizében a kolloidális eltömődési potenciál előjelzésére az SDI (Silt Density Index- Iszap Sűrűségi Mutató) mérése. Ez az igen fontos mérési adat nélkülözhetetlen az RO-előkezelés tervezéséhez és alapja az RO-rendszerek üzemeltetésének (Mosset et. al., 2008). A mérés 0,45 μm pórusméretű szűrőmembránon keresztül történik 0,21 MPa nyomáson és azt az időtartamot (t_0) mérjük, mely 500 ml szűrlet átfolyásához szükséges. Irányelvnek lehet tekinteni, hogy az SDI értéke 3 vagy az alatti legyen. Ezzel a mérési módszerrel meg lehet állapítani mennyire alkalmas az előkezelési technológia az SDI csökkentésére (EPA, 2002)

- Szerves anyagok (oldható szerves anyagok, melyek a mikroorganizmusok tápanyaga a szennyvízben)

Kutatásaim során a membrán eltömődésének csökkentési lehetőségeit vizsgáltam, melyet többféleképpen meg lehet valósítani:

1. Az iparban a membrán a huzamos ideig történő használat során eltömődik, melyet időnként a víz ellentétes irányú áramoltatásával (backwashing-visszaöblítés) tisztítanak. Ezt az eltömődést a vízzel történő visszamosással azonban teljesen nem lehet eltávolítani. Minden szűrési ciklust követő visszamosás során nő a mennyisége ennek az irreverzibilis eltömődésnek (10. ábra). Ezért, hogy elérjük a kívánt fluxust a nyomás növelése szükséges. Ha ez a nyomás eléri a membrán által megengedhető maximális nyomást vegyszerekkel történő mosás szükséges. Ehhez azonban az eljárás teljes leállítására van szükség, amely az üzem termelésében kiesést jelent és a keletkező vegyszeres szennyvíz elszállításáról és ártalmatlanításáról is gondoskodni kell.



10. ábra A fluxus csökkenése a membrán eltömődése során (Faibish and Cohen, 2001)

2. A membránszűrés paramétereinek optimalizálásával. A jelenleg használt ipari alkalmazásokban, hogy javítsák a membrán teljesítményét, viszonylag nagy térfogatáramot alkalmaznak, hogy növeljék a nyíró erőt, és következésképpen elszállítsák az anyagot a membrán felszínéről. Azonban ennek két hátránya is van, hogy a magas térfogatáram a folyamat nagy energia fogyasztását okozza, és nagy nyomásestést eredményez a membrán modul hosszában. Ez a nyomásestés különösen a mikroszűrésnél hátrány, mivel itt alacsony transzmembrán nyomást alkalmaznak (Rappuoli and Unutmaz, 1995).
3. Több más alternatív megközelítés van az eltömődés csökkentésére. Az egyik ezek közül a nyíró erő növelése a membrán felszínén, ezáltal javítva a membrán felszínén lerakódott anyagok eltávolítását és annak visszaáramoltatását a betáplált oldatba. Ezekkel az eljárásokkal sikeresen lehet növelni a fluxust és a javítani a membrán visszatartását. Többféle módszer létezik a nyíróerő növelésére, pl: rotációs membránszűrő, vibrációs membránszűrő (New Logic Research, 2002), redőzött membránok használatával (Van der Waal and Racz, 1989) és szűrési segédanyagok hozzáadásával (Fane, 1984). Davis and Leighton (1987) azt tapasztalták, hogy minél nagyobb volt a betáplálási oldalhoz hozzáadott részecske átmérője, annál nagyobb nyíró erő alakult ki, ezáltal javítva az anyagátadást. Ezáltal sikerült a fluxust tízszer magasabbra növelniük.
4. A membránszűrés előtt gyakran alkalmaznak az iparban különböző előkezeléseket, melyek csökkentik a membrán eltömődését okozó oldott és kolloid anyag tartalmat,

ezáltal növelve a membrán élettartamát. A leggyakrabban alkalmazott előkezelések a koagulálás, flokkulálás, ülepítés és mikroszűrő vagy ultraszűrő használata. Az ózonos előkezelés hatását is már számos kutató tanulmányozta (Benítez et al., 2008; Sanghyup et al., 2005). Megállapították, hogy az ózonos előkezelés csökkenti a membrán eltömődését, ezáltal növelve a membrán élettartamát, miközben a kezelt víz minőségét is javítja (Park, 2002).

3.2.6 A membránok tisztítása

A membránok tisztítása különösen fontos a nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárások során alkalmazott berendezések karbantartásánál, és elengedhetetlenül szükséges a berendezések megfelelő paraméterekkel történő üzemeltetéséhez. Többféle technikával végezhetjük a tisztítást:

- Hidraulikus tisztítás: meghatározott időközönként a betáplálási oldalon a túlnyomást megszüntetjük, így a permeátum iránya megfordul, a lerakódott szűrőréteg lazább szerkezetű lesz. Nyitott szerkezetű, nagy pórusoknál alkalmazható módszer, amelyet „visszaöblítés”-nek neveznek. Újabban elterjedt az a megoldás is, amelynél a visszaöblítés 1-2 másodpercenként történik meg, így nincs idő szűrőréteg kialakulására.
- Elektromos tisztítás: elektromos mezőt hoznak létre a membránon keresztül, így a töltött részecskék az elektromos mező irányába vándorolnak. Az elektródok elhelyezése nehézkes, és egy arra alkalmas elektromosan vezető membránanyag szükséges.
- Kémiai tisztítás: Leggyakrabban savakat, lúgokat, detergenseket, vagy csírátlanító anyagokat használnak. A kémiai tisztítószer megválasztásánál körültekintőnek kell lenni, figyelembe kell venni a membrán ezekkel a szerekkel szembeni ellenállását. Forró gőz segítségével is végezhető, ha a membrán termikus ellenállása megfelelő. Fehérje lerakódások megszüntetésére újabban már fehérjebontó enzimeket is alkalmaznak, amik a poli-peptideket lebontják.

3.3 Kombinált módszerek alkalmazása a szennyvíztisztításban

A kutatás- fejlesztés területén napjainkban már megalapozott irányzat a szennyvíztisztítás területén a kombinált módszerek alkalmazása. A membrán szeparációs műveletek más módszerekkel való kombinálásával jelentősen hatékonyabbá lehet tenni a víz- és szennyvíztisztítási eljárásokat.

3.3.1 Membránszűrés alkalmazása szűrési segédanyagok használatával az iparban

Különösen nehéz a nagyon finom csapadékok, illetve a biológiai jellegű, összenyomható, géles vagy sejtes elemeket tartalmazó oldatok/zagyok/szuszpenziók szűrése. Ilyenkor gyakran használnak szűrést könnyítő segédanyagot (szűrősegédanyagot). A szűrési segédanyagok laza szerkezetű szemcsés anyagok, pl. fűrészpor, perlit, aktívszén-őrlemény, bakelit, kovaföld, azbesztpohár, stb.. A szűrési segédanyagokkal a szűrők teljesítményét jelentősen növelhetjük. A szűrési segédanyagok alkalmazására során a szűrendő anyagba keverik a segédanyagot. A mikrorészecskék alkalmazásánál figyelni kell arra, hogy a membrán anyaga ellenálló legyen, hogy ne sérüljön meg a mikrorészecskéktől. A szűrési segédanyagok mikroporozitásuk révén nagyon kisméretű szilárd részecske leválasztására képesek, csökkenthetik a keletkezett szűrőleplek kompresszibilitását, elősegítik a szűrőleplek leszedhetőségét, a szűrőközegekről való eltávolítását.

A szilárd szűrési segédanyag szükséges tulajdonságai:

- Kémiaiilag semleges, oldhatatlan legyen, ne okozzon másodlagos elszennyeződést,
- Mentess legyen szűrést zavaró szennyeződésektől,
- Egyenletes minőség, megfelelő szemcsealak,
- Nagy porozitás, kis halmazsűrűség,
- Kis hidraulikus ellenállást okozzon a folyadék átáramlással szemben.

3.3.2 Az ózonozás és membránszűrés együttes alkalmazása a szennyvizek tisztításában

A kombinált módszerek egyik legígéretesebb területe a nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal való társítás, amelyek közül a legismertebb az ózonkezelés. Az ózonkezelés membrán szeparációs műveletekkel való kombinálása számos előnnyel járhat.

Az ózon rendkívül erős oxidálószer, már kis koncentrációban is veszélyes az élő szervezetekre. Rendkívül hatásosan elpusztítja a mikroorganizmusokat, és más szennyező anyagokat is oxidál (pl. vasat, mangánt, hidrogén-szulfidot), továbbá részlegesen hatásos az oldott szerves szennyezések lebontására is. Hátránya viszont a rövid felezési idő és a vízben való gyenge oldhatóság.

Az ózon alkalmazása akkor célszerű, ha a szennyvíz biológiailag nehezen lebontható szerves anyagokat tartalmaz, vagy ha szabályozni kívánjuk a vízáram biológiai aktivitását. Az ózon gáz alkalmazása a hagyományos vegyszeres eljárásokkal szemben olyan környezetbarát alternatívát kínál, mellyel elkerülhető a környezetet terhelő, egészségre

ártalmas, nem kívánt melléktermékek és szennyeződések képződése. A fluor után az ózon a legerősebb oxidálószer, ennek ellenére oxigénné és ártalmatlan oxidációs termékekké alakul át, melléktermékek (pl. sók) keletkezése nélkül (Langlais et al, 1991).

Az ózonos előkezelést membránszűréssel kombinálva számos előny figyelhető meg. Jelentősen csökkenti a membránok eltömődését, és javítja a szűrhetőséget, ezáltal növelve a membrán élettartamát (László et al., 2009). Az ózon kicsapja az oldott szerves anyagok egy részét és mikroflokkulálja a kolloid szerves anyagokat (Maier 1984), ezért az ózon a membránszűréssel összekapcsolva alkalmas arra, hogy javítsa az oldott- és kolloid szerves anyagok eltávolítását a szennyvízből. A toxikus szerves vegyületek is lebonthatók az ózonnal, így a szűrés után visszamaradó koncentrátum könnyebben kezelhető lesz, valamint fertőtlenítő hatásának következtében megakadályozza a membránok felületén gyakran eltömődést okozó biofilm képződést.

E két technológia kombinálásával jobb minőségű vizet nyerünk egyszerűbben és olcsóbban más technológiákhoz képest. Ezt bizonyítják az irodalmi adatok is, számos kutatás során foglalkoztak az ózon membránszűrésre kifejtett hatásával.

Moulin et al. (1991a, 1991b) magas permeátum fluxust ért el a kerámia membránt összekapcsolva az ózonkezeléssel. Az ózon szétdarabolta a szerves anyagok egy részét a szennyvízben és csökkentette az eltömődést a membrán felszínén. A kerámia membránnal azonban számos probléma vetődött fel a membrán magas ára miatt, és a kicsi a fajlagos felülete miatt. Azonban a szerves anyagú membránok tulajdonságai sem feleltek meg az ózonkezeléshez, mert hosszútávon az anyaguk nem ellenállóak az ózonnal szemben.

Mori et al. (1998) PVDF anyagú kapilláris modult alkalmazott, melynek anyaga nagyon ellenállónak bizonyult az ózonnal szemben.

Park (2002) tanulmányozta az ózon hatását a permeátum fluxusára poliéterszulfon membránt használva. Azt az eredményt kapta, hogy az ózon 10%-al növelte fluxust.

A Japánban, a Kitachiba Vízisztító üzemben végzett kísérletek során, ahol az ózonnak ellenálló anyagú mikroszűrő membránt használtak folyóvíz tisztítására, azt tapasztalták, hogy az ózonos előkezeléssel magasabb fluxusokat értek el. Azt tapasztalták, hogy a magas permeátum fluxus elérésében fontos szerepe van az oldott ózon reakciójának az eltömődést okozó anyagokkal.

3.3.3 Kombinált membrán rendszerek használata az iparban

Az NF és RO membránok nagyon érzékenyek az eltömődésre ezért a szennyvíz előkezelésére van szükség. Az MF és UF membránokat gyakran használják arra, hogy eltávolítsák a mikroorganizmusokat, valamint az oldott- és kolloid anyagokat a szennyvízből. Mind az MF és UF membránok alkalmasak eltávolítani a zavarosságot okozó részecskéket és a baktériumokat fertőtlenítőszer használata nélkül. A kombinált membránrendszerek egyesítik az MF/UF membránok hatékony részecske eltávolítását és az NF/RO membránok magas szelektivitását (Jacangela et al., 1991). Az ultraszűrést alkalmazva előkezelésként növeli az RO membrán életidejét azáltal, hogy megóvjaa a membránt a kolloid és lebegő anyagok okozta eltömődéstől. Tengervíz sóatlanítása során gyakran használnak UF membránt az RO membrán előtt (Wolf et al., 2005; Jamaluddin et al., 1998). A tapasztalatok azt mutatják, hogy több előnye is van az UF membrán előkezelésként történő használatának:

1. Magasabb RO fluxust tapasztaltak
2. Növelte az RO membrán kihozatalát
3. Hosszabb lett az RO membrán élettartama
4. Csökkentette az össz-költségeket

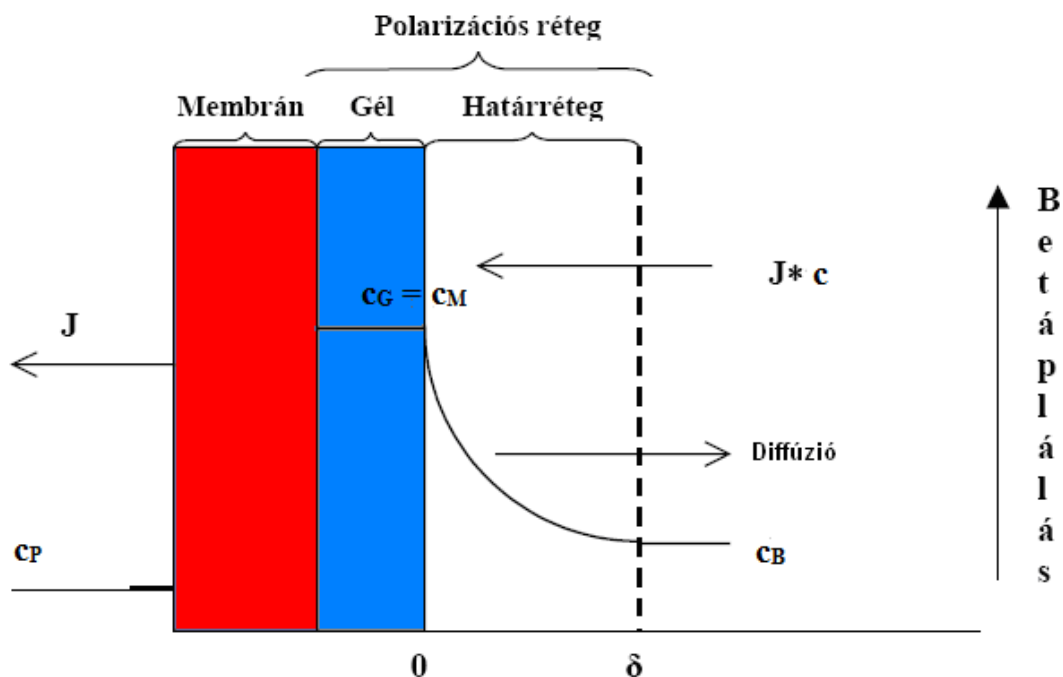
3.4 A membránszűrés modellezése

A membrán szűrletteljesítményének leírására a szakirodalomban több modellt állítottak fel az idő, a membránon áthaladó szűrlet és a szürendő oldat összetétele függvényében (Teubner, 1997). Ezek közül az anyagátadási, az ellenállás- és az ozmózisnyomás-modell a legfontosabbak.

3.4.1 Anyagátadási modell

Egy adott szétválasztás során a membrán teljesítőképessége az idő előre haladtával jelentősen csökken. A keresztáramú szűrési folyamat során ugyan a keresztáram tisztítja a membrán felületet, de az anyagátjutás következtében az oldatban szuszpendált részecskék membrán közelében földúsulnak. A gélréteg koncentrációja elsősorban az oldott anyag (makromolekula) fizikai tulajdonságaitól és a membrán jellemzőitől (anyag, pórusméret, porozitás stb.) függ. A határréteg vastagsága elsősorban az áramlási tulajdonságok függvénye és általában az anyagátadási együtthatót (β) szokták meghatározni, nem pedig a határréteg vastagságát, mellyel a membránszűrés hatékonyságát lehet jellemezni. A membránszűrés során, a membrán felszínén kialakuló gélréteg mellett a szűrési sebességet

csökkenti a szűrés folyamán keletkező póruseltömődés, valamint az áramlási (hidrodinamikai) határréteg ellenállása is.



11. ábra A szűrés során kialakuló koncentráció polarizáció

Mivel a membrán pórusainál nagyobb részecskék nem képesek a membránon átjutni, így a membrán felületén a nagyobb molekulák koncentrálnak. A membrán felületén képződött molekularétegben a koncentráció lényegesen nagyobb, mint a szűrendő anyagban, ezért az oldószer áramával ellentétes irányú molekuláris diffúzió indul meg (Nigam et al., 2008). Tehát a főtömeg felé kezdenek a komponensek áramlani (11. ábra).

Az állandósult áramlási, hőmérsékleti, és nyomásviszonyok esetén a két áramlás kiegyenlíti egymást (Judd & Jefferson, 2005)

$$J(c - c_p) = D \frac{dc}{dx} \quad (5)$$

ahol D a diffúziós tényező [m^2/s]. A differenciálegyenletben a határok az alábbiak szerint alakulnak. A diffúziós úthossz (x) 0-tól a határréteg vastagságáig δ -ig tart, a koncentrációt (c) a főtömeg koncentrációjára (c_b) és a membrán melletti koncentrációra (c_m) vonatkoztathatjuk.

$$J \int_0^\delta dx = D \int_{c_m}^{c_b} \frac{1}{c - c_p} dc \quad (6)$$

Integrálás és rendezés után a permeátum fluxusra a következőket kapjuk:

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = \beta \cdot \ln \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} \quad (7)$$

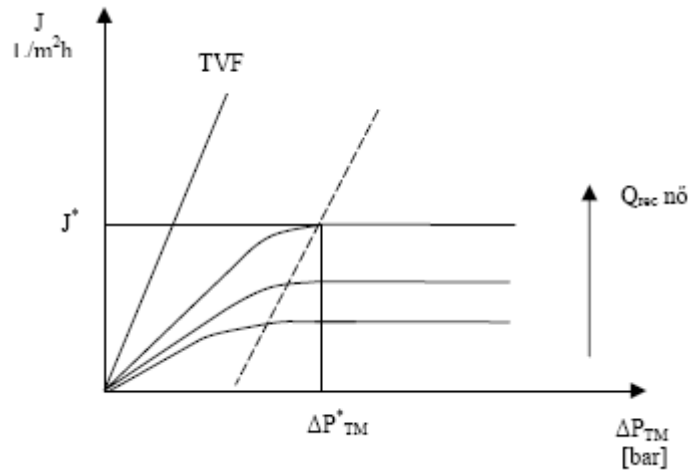
ahol δ a hidrodinamikai határreteg vastagságát [m] jelöli, a $D/\delta = \beta$ az anyagátadási együtthatót [m/s] határozza meg.

Az egyenletet rendezve kapjuk meg a koncentráció-polarizáció értékét, β' mértékegység nélküli arányszámot:

$$\beta' = e^{\frac{J}{\beta}} = \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} \quad (8)$$

Az áramoltatás sebességét csökkentve a gélréteg ellenállása addig növekszik egészen, amíg a felületi koncentráció értéke nem éri el azt a határértéket, ahol az oldott anyag kirakódik a membrán felületére. Az ekkor kialakuló gélréteg-koncentráció (c_g) a kiüledett molekulára jellemző konstans, így a hajtóerőtől függetlenné és a folyamatban állandó értékévé válik.

Az alkalmazott nyomás növelésével a fluxus egyenes arányban növekszik a tiszta víz esetén (TVF, tiszta víz fluxus). Amennyiben oldatot szűrünk, a fluxus-nyomás függvény egy telítési görbe, amely felvesz egy határértéket és ez érték fölé nem vihető a fluxus. Ezt az értéket a gélréteg és az oldat főtömegének koncentrációkülönbsége folytán kialakult ellenáramú diffúzió szabályozza, amely a kritikus fluxus (J^*) és a kritikus nyomás (ΔP_{TM}^*) értéknél következik be (12. ábra).



12. ábra A fluxus változása a nyomáskülönbség hatására

Erre az állandósult állapotra a következő összefüggés érvényes, feltételezve hogy a gélréteg koncentrációja jóval magasabb a permeátuméhoz viszonyítva, azaz $c_p \sim 0$.

$$J_c = D \frac{dc}{dx} \quad (9)$$

A szeparálást követően hasonlóan az előzőekhez választjuk határoknak a gélréteg vastagságát illetve a gélréteg koncentrációját. A következő egyenletet kapjuk

$$J \int_0^{\delta} dx = D \int_{c_b}^{c_g} \frac{dc}{c} \quad (10)$$

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_g}{c_b} = \beta \ln \frac{c_g}{c_b} \quad (11)$$

Amennyiben a betáplálási koncentráció állandó, úgy az egyenletben a koncentrációhányados is állandó. Ebben az esetben a fluxus csak az áramlási viszonyoktól függ. Mivel a fizikai tulajdonságoktól függ az áramlás, ha adott állandó viszonyok mellett végezzük a szűrést, akkor csak a modul geometriájától függ a szűrletteljesítmény.

Az anyagátadási együttható függ a modul geometriai tulajdonságaitól, valamint a betáplált elegy anyagi jellemzőitől. Az anyagátadás hasonlóságát befolyásoló tényezők a tapasztalatok szerint a következők:

- A fluidum anyagi tulajdonságai: ρ - sűrűség, η - dinamikai viszkozitás, β - anyagátadási együttható, D - diffúziós együttható
- Műveleti jellemzők: v - sebesség, L - hossz méret, d – átmérő

3.4.2 Ellenállás modell

Az ellenállás modell az összes membránszűrési eljárásra alkalmazható, annyival kiegészítve, hogy az RO esetén már az ozmotikus nyomással is számolni kell. A modell alapja Ohm törvénye szerint alakul (Cheryan 1998)

$$J = \frac{\Delta p_{TM}}{\eta \cdot R_T} \quad (12)$$

A fluxust tehát az alkalmazott transzmembrán nyomáscsökkenés (Δp_{TM}), a szűrlet dinamikai viszkozitása (η) és az össz-ellenállás adja (R_T).

$$R_T = R_M + R_P + R_F \quad (13)$$

Az össz-ellenállás a membrán anyagának ellenállása (R_M), a polarizációs réteg ellenállás (R_P) és az eltömődésből származó ellenállás (R_F) összegeként értelmezhető. A polarizációs réteg ellenállása a gélréteg ellenállásából és a határréteg ellenállásából tevődik össze, de

mindkettőre jellemző, hogy függenek az áramlási viszonyoktól, a nyomáskülönbségtől, a hőmérséklettől és az oldat fizikai tulajdonságaitól (Casani & Bagger-Jørgensen, 2000) Desztillált víz esetén a képlet egyszerűsödik, hiszen nem alakul ki gélréteg, így polarizációs ellenállás és eltömődésből származó ellenállás sem jelenik meg.

$$J = \frac{\Delta p_{TM}}{\eta \cdot R_M} \quad (14)$$

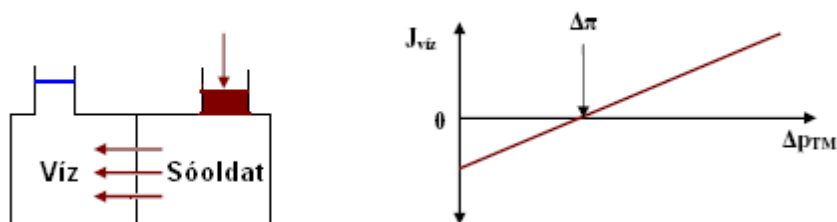
Az oldatok esetén viszont kialakulnak ezek a tényezők.

$$J = \frac{\Delta p_{TM}}{\eta(R_M + R_P + R_F)} \quad (15)$$

3.4.3 Ozmózisnyomás modell

A membránszűrési folyamatról a nanoszűrés és a fordított ozmózis esetében megbízható leíró modellt kaphatunk az ozmózisnyomás-modell segítségével.

Ha két különböző koncentrációjú oldatot olyan féligáteresztő membránnal választunk el, ami az oldószert átengedi, de az oldott anyagot nem, a koncentrációkülönbség miatt az oldószert a töményebb oldat felé áramlik a membránon keresztül. Ha célunk az áramlás irányának megfordítása, vagyis a sóoldatból szeretnénk átjuttatni az oldószert a féligáteresztő membránon, akkor le kell küzdeni az ozmózisnyomást és még egy pozitív nyomáskülönbséget (Δp_{TM}) is kell biztosítani hajtóerőként. Ezt a folyamatot nevezik fordított ozmózisnak (13. ábra).



13. ábra Ozmotikus szűrési modell

A 14. ábra sematikusabban ábrázolja a víz elválasztását, membrán segítségével sóoldattól. A membrán szemi permeábilis, azaz az oldószert (víz) számára átjárható, míg az oldott anyag (só, cukor) nem képes áthaladni rajta.

A nem-elektrolit vizes oldatok ozmózisnyomása a van't Hoff törvény értelmében egyenesen arányos a koncentrációval:

$$\pi = c \cdot R \cdot T \quad (16)$$

ahol π az ozmózisnyomás [bar], c az oldott komponens koncentrációja [kmol/m³], R az egyetemes gázállandó [J/kmol·K], T pedig az oldat abszolút hőmérséklete [K].

Ahhoz hogy a tiszta víz átáramoljon a membrán másik oldalára az alkalmazott nyomásnak nagyobbnak kell lennie az ozmotikus nyomástól. Ha kisebb nyomást alkalmaznak, mint az ozmotikus ($\Delta P < \Delta \pi$), akkor a természetes konvekció jönne létre. Tehát a koncentráció kiegyenlítődsre törekedne a folyamat, azaz víz áramlana a nagyobb koncentrációjú térbe. Ha viszont a nyomást megnöveljük az ozmotikus nyomás fölé az oldószer elhagyja a nagyobb koncentrációjú teret ($\Delta P > \Delta \pi$). Az ebben az időben létrejött permeátum fluxust a következő egyenlet írja le, feltételezve azt, hogy só (oldott anyag) nem jut át a membránon:

$$J_{\text{víz}} = B(\Delta p_{\text{TM}} - \Delta \pi) \quad (17)$$

ahol J a permeátum fluxusát [m³/m² h], B a permeabilitási együtthatót [m³/m² h bar], Δp_{TM} a transzmembrán nyomáskülönbséget [bar], $\Delta \pi$ az ozmózisnyomás-különbséget [bar] jelenti (Rautenbach, 1997).

A fordított ozmózis eljárás esetén használt nyomás értéke 20 és 100 bar között változhat, a nanoszűrésnél ugyanez az érték csak 10 és 80 bar között változik. Az ultraszűrés és mikroszűréssel ellentétben a fent tárgyalt eljárásokban használt membránok anyaga közvetlenül hat az anyagátadási együtthatókra. Más szavakkal, a membránok anyaga jobban befolyásolja az oldószer anyagáramát, mint az oldott anyagét. Tehát itt fontos szerepe van a membránok anyagának kiválasztásának, mivel a szűrés tulajdonságait közvetlenül határozzák meg. Tehát nagy eltérést az ultraszűrés/ mikroszűrés és a fordított ozmózis között a membránok pórus méreteinek különbsége adja. A szétválasztási tulajdonságban lévő eltérés pedig a kémiai ellenállás-különbségen alapszik.

4 CÉLKITŰZÉSEK

Méréseimnek két fő célja volt.

Az első, az iparban alkalmazott különböző szennyező anyagok leválasztása a szennyvízből, a megfelelő eljárás és membrán kiválasztásával úgy, hogy az a környezetvédelmi előírásoknak megfeleljen.

Második célom volt a membrán-szeparációs művelet hatékonyságának javítása azáltal, hogy más műveletekkel kombinálom. Napjainkban ugyanis a legnagyobb problémát a membrános műveletek alkalmazása során az eltömődés okozza, amelynek hatására a fluxus jelentősen lecsökken, gyengül a szeperációs művelet hatékonysága, végül le kell állítani az elválasztást, a membránt kitisztítani vagy újra cserélni kell, s az eljárást újra kezdeni. Tehát valamilyen előkezelés általában szükséges a membránmodul előtt, máskülönben a membrán gyorsan eltömődik. Kísérletem során tehát arra kerestem a választ, hogy hogyan csökkenthetem a membrán eltömődését és növelhetem a membrán fluxusát, ezáltal növelve membrán élettartamát.

Kísérleteim során krétaporos modelloldatot valamint gyógyszeripari, húsipari és olajipari szennyvizek tisztítását vizsgáltam membránszűréssel kombinált módszerekkel. Célom volt továbbá egy kombinált ipari membrán szeperációs eljárás költségbecslése is a versenyképesség megállapítására.

A következő kísérleti munkákat végeztem el a kitűzött célok elérésében:

1. Szennyező anyagok eltávolítása különböző szennyvizekből:

- A biológiai szennyvíztisztítóból kijövő gyógyszeripari szennyvíz szervesanyag tartalmát az élővízbe való bevezetés tisztítási határértéke alá csökkenteni kombinált módszerrel (ózonkezelés+nanoszűrés).
- Húsipari szennyvíz szervesanyag tartalmát az élővízbe való bevezetés tisztítási határértéke alá csökkenteni kombinált módszer (ózonkezelés+ultraszűrés) alkalmazásával.
- Egy költséghatékony és környezetbarát kombinált technológia létrehozása az olajipari fűrés során keletkező szennyvizek tisztítására úgy, hogy mezőgazdasági öntözésre lehessen felhasználni.

2. Membránszűrés hatékonyságának javítása:

- A különböző méretű mikroszemcsék eltömődést csökkentő hatásának vizsgálata kréta- és poros modelloldat szűrése során mikroszűrő berendezéssel. Különböző műveleti paraméterek (transzmembrán-nyomáskülönbség, recirkulációs térfogatáram) hatásainak vizsgálata a permeátum fluxusára, a membrán eltömődésére és a szűrlet zavarosságára.
- Az ózon hatásának vizsgálata a szűrés különböző paramétereire (fluxus, visszatartás és a membrán eltömődése) gyógyszeripari és húsipari szennyvíz tisztítása során. Az ózonos előkezelés során a szennyvízbe buborékoltatott gáz térfogatáramának, idejének és koncentrációjának hatása a szerves anyagok visszatartására, a permeátum fluxusára és a membrán eltömődésére.
- Egy kombinált membránrendszert (ultraszűrés+fordított ozmózis) tartalmazó technológia kidolgozása és alkalmazásának vizsgálata az olajipari szennyvizek tisztítására. Az előkezelések hatásának vizsgálata az RO membrán paramétereire. Analitikai vizsgálatok során a szennyező anyagok koncentrációinak meghatározása az előkezelések és a membránműveletek során.

5 ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

5.1 Mikroszemcsékkel végzett kísérletek

Kísérleteimhez minden esetben 20 l, 2 g/L-es koncentrációjú krétaporos szuszpenziót készítettem. Szűrési segédanyagként szitasorozaton 3 különböző frakcióra szétválasztott méretű bakelitszemcséket adagoltam a modelloldathoz, melyek méretét és mennyiségét a 3. táblázatban foglaltam össze.

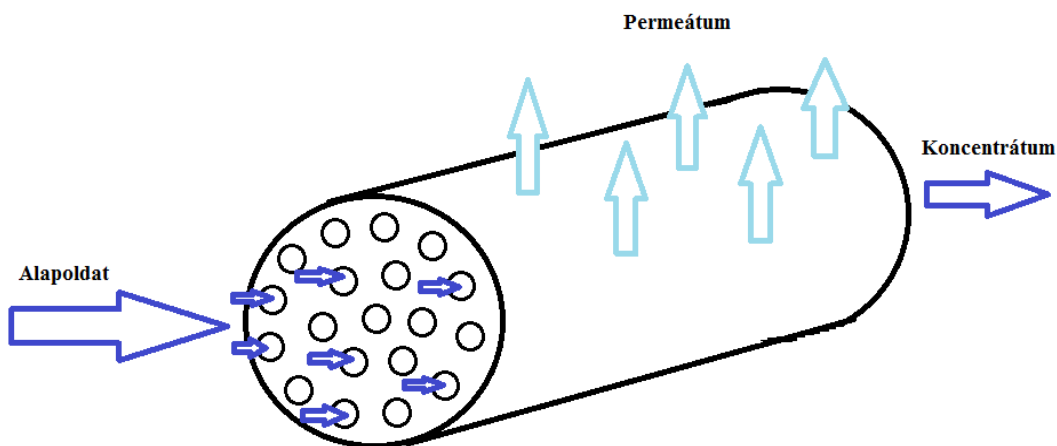
3. táblázat Bakelit szemcsék jellemzői

Kísérletsorozat száma	Bakelit mérete	Bakelit mennyisége
1	125-160 μm	40 g
2	160-200 μm	40 g
3	200-400 μm	20 g
4		35 g
5		40 g
6		50 g

A különböző méretű és mennyiségű bakelit szemcsék hatását vizsgáltam egy mikroszűrő membrán eltömődésére. Ennek során 3 kísérletsorozatot végeztem el. Megvizsgáltam a nyomás és a térfogatáram hatását a fluxusra és az eltömődésre, valamint egy kiválasztott nyomáson és térfogatáramon mértem a permeátum fluxusát.

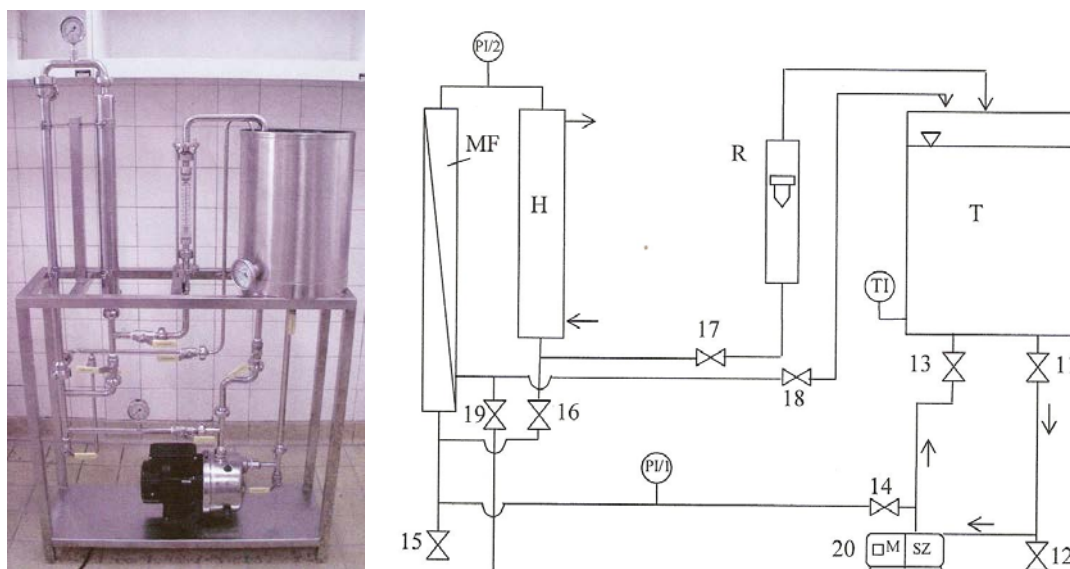
5.1.1 MF/K1 típusú mikroszűrő berendezés

A kísérletek során alkalmazott mikroszűrő membrán egy 0,45 μm pórusméretű, és 0,125 m^2 összes szűrőfelületű kerámia membrán, melynek működését a 14. ábrán láthatjuk. Kerámiából készült csőmembrán, melynek 19 db 2,5 mm átmérőjű csövében áramlik a szűrendő oldat. A permeátum pedig a csövek falát alkotó membránon keresztül a köpeny irányába távozik, míg a koncentrátum visszakerül a tartályba. A feladatok széles körére alkalmazható, pH tűrő, magas hőmérsékleten is alkalmazható és könnyen tisztítható, kísérleti célokra különösen alkalmas.



14. ábra Kerámiamembrán rajza

Kísérleteimet a 15. ábrán látható MF/K1 típusú mikroszűrő berendezéssel végeztem.



15. ábra Az MF/K1 típusú mikroszűrő berendezés és kapcsolási rajza

A 15. ábrán látható berendezés egységei saválló acélból készült vázszerkezetre vannak felerősítve. A berendezés működése során a szűrendő folyadék a T jelű 30 L-es táptartályba kerül. A SZ szivattyú M motorjának bekapcsolása után a 13. és 17. csapokkal szabályozható a transzmembrán nyomáskülönbség, amely a szűrőoldali PI/1 és PI/2 nyomásmérőkön mért nyomások számtani átlaga. A 13. és 17. csapok másik szerepe a recirkulációs térfogatáram beállítása, a térfogatáram az R rotaméterről olvasható le. A folyadék hőmérsékletét egy csöves-hőcserélő segítségével lehet beállítani. Mivel a szűrendő oldatot folyamatosan recirkuláltatjuk, ezért a folyadék hőmérséklete folyamatosan nő. A hideg víz ellenáramban történő áramoltatásával állíthatjuk be a

hőmérsékletet, amit a T1 jelű hőmérőn olvashatunk le. A folyadék az MF mikroszűrő modulra kerül, ahol szétválik szűrletre (permeátum) és visszacirkuláltatott sűrítményre (koncentrátum).

5.2 Ózonkezelés és membránszűrés kombinációjával végzett kísérletek

Kétféle szennyvíz tisztításának lehetőségét vizsgáltam az ózonos előkezelés és a membránszűrés összekapcsolásával. A méréseim során használt szennyvizek jellemzőit a 4. táblázatban foglaltam össze.

4. táblázat: A kísérletekhez használt szennyvizek jellemzői

	Vezetőképesség [μS]	KOI _K [mg/L]	Zavarosság [NTU]
Gyógyszeripari szennyvíz	2590	1450	30
Húsipari szennyvíz	997	667	171

A gyógyszeripari szennyvíz egy magyarországi gyógyszeripari cégtől származik, ahol fermentációval állítják elő a hatóanyagot. A fermentálóból kijövő szennyvíz KOI értéke kb. 80000 mg/L. Ezt ülepítik, derítik, majd aerob biológiai tisztítóba vezetik be. Az ebből kijövő szennyvíz, melynek KOI értéke 1450 mg/L, tisztítását tűztem ki célul.

A kísérleteim második sorozatában használt minta egy magyarországi húszüzem szennyvizéből származik. A mintát dobszűrőről lejövő szennyvízből vettem, amely eltávolítja a szennyvíz 1 mm-nél nagyobb szennyeződéseit.

5.2.1 Ózonkezelés

Mindkét szennyvíz tisztítása során először ózonnal kezeltük a szennyvizet, majd a membránszűrővel csökkentettük szerves anyag tartalmát. Az ózon mennyiségének mérését a következőképpen végeztem. Az ózonos előkezelés során az ózont oxigénből (Linde, 3.0 oxigénpalack) állítottam elő csendes elektromos kisüléssel elven működő ózon generátorral (Ozomatic Modular 4, Wedeco Ltd., Germany). Az ózontraktalmú gázt folyamatosan buborékolttam át egy 6 dm³-es reaktoron. A kezelési időt és a buborékoltatott gáz térfogatáramát változtattam a mérések során. A reaktorba belépő és kilépő gáz ózonkoncentrációját áramlásios küvettán átvezetve UV spektrofotométerrel (WPA

Lightwave S2000, Németország) folyamatosan mértem 254 nm-en, az ózon elnyelési maximumán. Az elnyelt ózon mennyiségét a Lambert-Beer törvény segítségével számoltam ki. Eszerint az abszorbancia és a koncentráció között egyenes arányosság van:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (18)$$

ahol, ε – moláris abszorpciós együttható [$\text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{cm}$]

l – a fény által anyagban megtett távolság (fényút hossza) [cm]

c – koncentráció [mol/dm^3]

Vagyis ha ismert az optikai úthossz és a moláris abszorbancia, és mérjük az abszorbanciát, akkor az anyag koncentrációja meghatározható. A a fényút hossza 1 cm, az abszorpciós együttható irodalmi adatok alapján $2900 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{cm}$, az abszorbanciát pedig 254 nm-en mértem. Mivel a reaktorba bemenő és az abból kimenő ózon abszorbanciáját is mértem, ezért ki tudtam számolni a bemenő és a kimenő gáz ózon koncentrációját is, illetve a gáz térfogatárama alapján a reaktorba időegység alatt belépő és kilépő ózon mennyiségét is. majd a kettő különbsége adta meg a folyadék által időegység alatt elnyelt ózon mennyiségét. Figyelembe véve, hogy az ózongenerátor ózontermelő képessége időben változik, a méréseket percenként végeztem, és a teljes kezelési időre összegeztem.

A kísérletek során alkalmazott kezelési időket, térfogatáramokat és a hozzájuk tartozó elnyelt ózon mennyiségét az 5. táblázatban foglaltam össze.

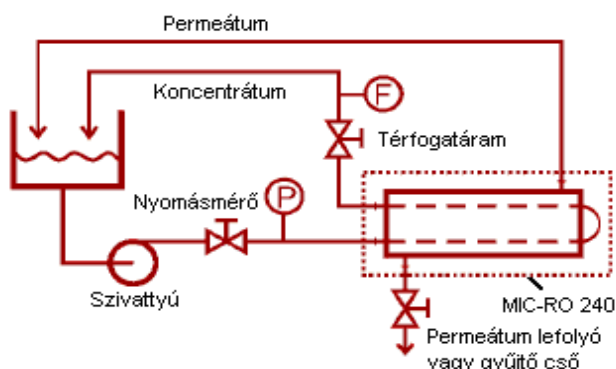
5. táblázat Az elnyelt ózon mennyisége

	Kezelési idő [min]	Térfogatáram [L/min]	Elnyelt ózon mennyisége [mg/L]
Gyógyszeripari szennyvíz	10	1	16,58
		3	4,86
	20	1	23,45
		3	6,17
Húsipari szennyvíz	5	1	5,4
		3	4,6
	10	1	13,6
		3	6,2
	20	1	24,1
		3	8,8

5.2.2 Membránszűrő berendezések

Laboratóriumi NF/RO berendezés

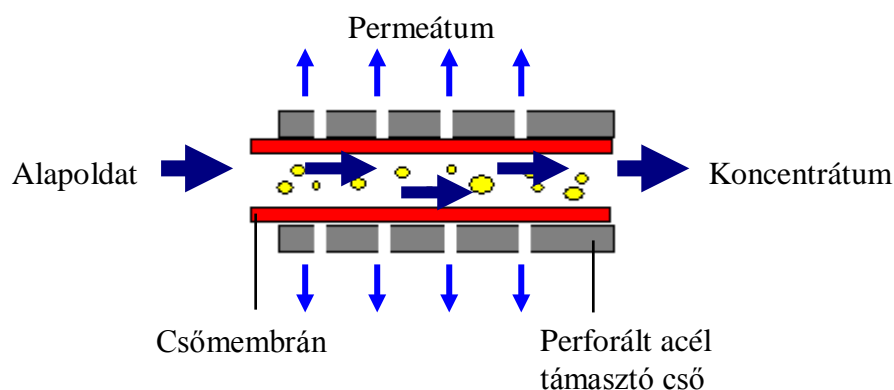
Az ózonkezelés után a gyógyszeripari szennyvizet nanoszűrő membránnal szűrtem. A mérést egy laboratóriumi, a 16. ábrán látható membránszűrő berendezéssel végeztem. A berendezés egy mobil, rozsdamentes acélházra szerelt, MICRO 240 membrán betétet tartalmaz. A modulban csöves membrán található, amelyben a fluidum turbulensen áramlik. A szétválasztásra szánt oldat egy 10 literes tartályból szivattyú segítségével juttatható a membrán felszínére. A szivattyú bekapcsolása után csapokkal szabályozható a transzmembrán nyomáskülönbség, amely a nyomásmérőkön mért nyomások számtani átlagából levont szűrletoldali nyomás. A csapok másik szerepe a recirkulációs térfogatáram beállítása, a térfogatáram a rotaméterről olvasható le. A tartályban levő folyadék hőmérsékletét a tartály falába áramoltatott hidegvízzel állíthatjuk be, a hőmérsékletet a hőmérőn olvashatjuk le. A berendezés teljesítménye, a permeátum fluxusa, az alkalmazott membrántól, és a működési, üzemeltetési feltételektől függően általában 10 L/m²h és 60 L/m²h közötti érték.



16. ábra Az NF/RO membránszűrés kapcsolási rajza

A méréseket minden esetben 4 MPa nyomáson végeztem, és minden mérés ugyanannyi ideig tartott. A permeátum fluxusát, azaz azt a térfogatot, amelyet a membrán egységnyi felülete egységnyi idő alatt áttereszt úgy határoztam meg, hogy mértem a 100 cm³ permeátum lefolyásához szükséges időt, amit utána átkonvertáltam térfogatárammá, melynek egysége: L/m²h. A szűrés során a permeátumot folyamatosan visszavezettem a tartályba, de 15 percenként vettem 100 cm³ mintát a permeátumból a permeátum lefolyó csövön keresztül.

Az alkalmazott membrán csöves elrendezésű, a felülete 0,024 m². A csöves membrán működési elve a 17. ábrán látható. A membránt 12,77 mm átmérőjű hordozócsövekben helyezik el. Előnyük, hogy turbulens áramlás hozható létre bennük, így nagy szilárdanyag tartalmú anyagok szűrésére is alkalmas és könnyen tisztíthatók, viszont hátránya, hogy nagy helyigényű és ehhez képest kicsi a fajlagos szűrőfelület. Két csöves modulban játszódik le a szétválasztási művelet. A betáplálási oldat a csövek belsejében áramlik, a permeátum pedig a csövek falát alkotó membránon keresztül a köpeny irányába távozik, míg a koncentrátum visszakérül a tartályba.



17. ábra A csőmembránok működési elve

A mérésekhez AFC30 nanoszűrő membránt használtam, melynek jellemzőit a 6. táblázatban foglaltam össze.

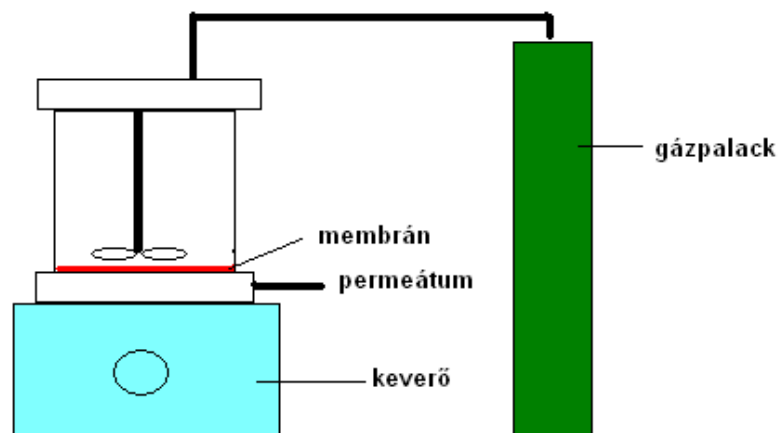
6.táblázat A nanoszűrő membrán jellemzői

Membrán típusa	Anyag	Max. pH	Max. nyomás (MPa)	Max. hőm. (°C)	Visszatartás (CaCl ₂)
AFC30	Poliamid film	1,5-9,5	6	60	75%

Millipore ultraszűrő berendezés

Az ózonnal előkezelt húsipari szennyvíz mintát a Millipore cég által gyártott keverős lapmembrános laboratóriumi membránszűrő berendezéssel szűrtem. Az ultraszűrési kísérletekhez alkalmazott nyomáskülönbséget inert nitrogén gázzal palackból biztosítottam. A betáplált szennyvíz minden esetben 200 cm³ volt, és a mérést 100 cm³ permeátum átáramlásáig mértem, vagyis a sűrítési arány (VRR) 2 lett. A berendezés könnyen tisztítható, egyszerű felépítésű, kevertethető (18. ábra).

A kísérletekhez 5 kDa-os regenerált cellulóz és poliéterszulfon membránt használtam, melynek aktív szűrőfelülete 40 cm^2 (7. táblázat). A kísérleteket szobahőmérsékleten végeztem el, és $0,45\text{ MPa}$ nyomáskülönbséget alkalmaztam.



18. ábra MEUF berendezés

7. táblázat Az ultraszűrő membránok jellemzői

Membrán típusa	Anyag	Pórusméret	Szűrőfelület
UF	Regenerált cellulóz (RC)	5 kDa	40 cm^2
UF	Poliéterszulfon (PES)	5 kDa	40 cm^2

5.3 Olajipari szennyvíz tisztítása kombinált technológiával

Olajfűrés során keletkező szennyvíz tisztítását végeztem, melynek tulajdonságait a 8. táblázatban foglaltam össze. A kísérleteket az USA-ban, Denverben végeztem a Triwatech Kft. megbízásából. A kútforrás során kitermelt víz minőségi paraméterei nagyon lényegesek, mert ezek határozzák meg víz további felhasználásának lehetőségeit, illetve ezek szerint kell megtervezni a víz kezelésének többi lépéseit is.

8. táblázat Olajipari szennyvíz tulajdonságai

Paraméterek	
pH	8.17
Vezetőképeség, $\mu\text{S}/\text{cm}$	7400
TDS, mg/L	3700
Ca^{2+} , mg/L	57
Mg^{2+} , mg/L	41.92
Na^{+} , mg/L	1570
SAR, $\text{mgeqv}^{0.5}$	38.95
Fe, mg/L	0.45
Mn, mg/L	2
Cl^{-} , mg/L	500
F^{-} , mg/L	1.38
I^{-} , mg/L	0.4
NO_3^{-} , mg/L	34.99
CaCO_3 , mg/L	315
Zavarosság, NTU	225
KOI, mg/L	320

A szennyvíz egy olajfúró toronyból származik Montanából, az USA-ból. Tipikusan magas kolloid és oldott anyag tartalom, valamint magas sótartalom jellemzi, ezért hatékony előkezelésre van szükség, mielőtt a membránra engedjük.

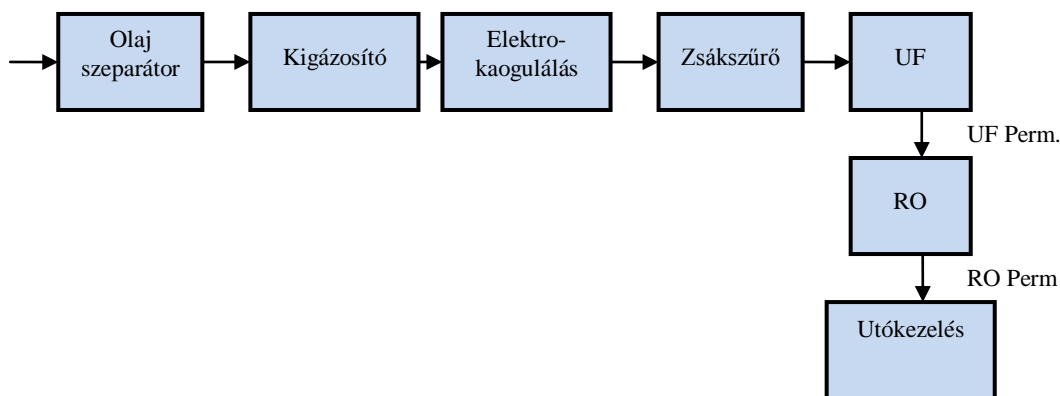
5.3.1 Szennyvíztisztító mobil egység (MDU - Mobil Design Unit)

A méréseket a Triwatech LLC által épített berendezésen végeztem, ami egy olyan mobil egység, amely lehetővé teszi, a szennyvíz hatékony tisztítását úgy, hogy azt öntözésre lehessen felhasználni. Olyan környezetbarát és költséghatékony technológiákat tartalmazó berendezés, mellyel a keletkezés helyén meg lehet tisztítani a szennyvizet. Az analitikai vizsgálatokat gyorsesztekkel lehet elvégezni a helyszínen.

Az MDU-ban található technológiákat három csoportba lehet sorolni:

- Előkezelés: olajszeparátor, kigázosító, elektrokoagulálás, zsákszűrő
- Kombinált membránszűrés: ultraszűrés, fordított ozmózis
- Utókezelés: dolomit

A technológiák kapcsolási rajza a 19. ábrán látható.



19. ábra Az MDU kapcsolási rajza

Előkezelés

Mivel a szennyvizet magas kolloid és lebegő anyag tartalom jellemzi előkezelésre volt szükség a megfelelő SDI és zavarosság érték eléréséhez.

- Először egy olajszeparátort alkalmaztam az olaj víztől való elválasztására. Az olajleválasztó egy tartály, ahol a bevezetett szennyvízből az áramlás lassulása miatt kiválnak az olajszármazékok és az iszap. A könnyebb fajsúlyú olajos szennyeződés felúszik a víz felszínére, a szilárd iszap pedig leülepszik. Az olajszármazékokat tartalmazó víz az olajleválasztó térbe jutva a nagyobb olajszármazék részecskék cseppekbe tömörülnek, és felúsznak a felszínre. A kilépő szennyvíz kevesebb, mint 10 mg/L olajt tartalmaz.
- Az olajfűrés során keletkező szennyvíz gyakran tartalmaz CO_2 , O_2 , H_2S , CH_4 gázokat. A kigázosító a vízben oldott és felszínre hozáskor kialakuló nyomáskülönbség hatására kiváló gáz kihajtására alkalmas. Ezek eltávolítását inert gáz bevezetésével, levegőztetéssel végeztem.
- Az elektrokoagulálás során a szennyvizet acélelektrodok között áramoltattam a nehézfémek és a szerves anyagok kicsapására, majd a víz alumínium elektrodák közé áramoltatásával értem el a szennyezőanyagok pelyhesedését. Ezt követően a nehéz pelyhek kiüledve, a könnyűek felúszva eltávolíthatóak a vízből.
- Ezt követően zsákszűrővel távolítottam el az 1 μm -nél nagyobb szennyező anyagokat.

Kominált membránrendszer

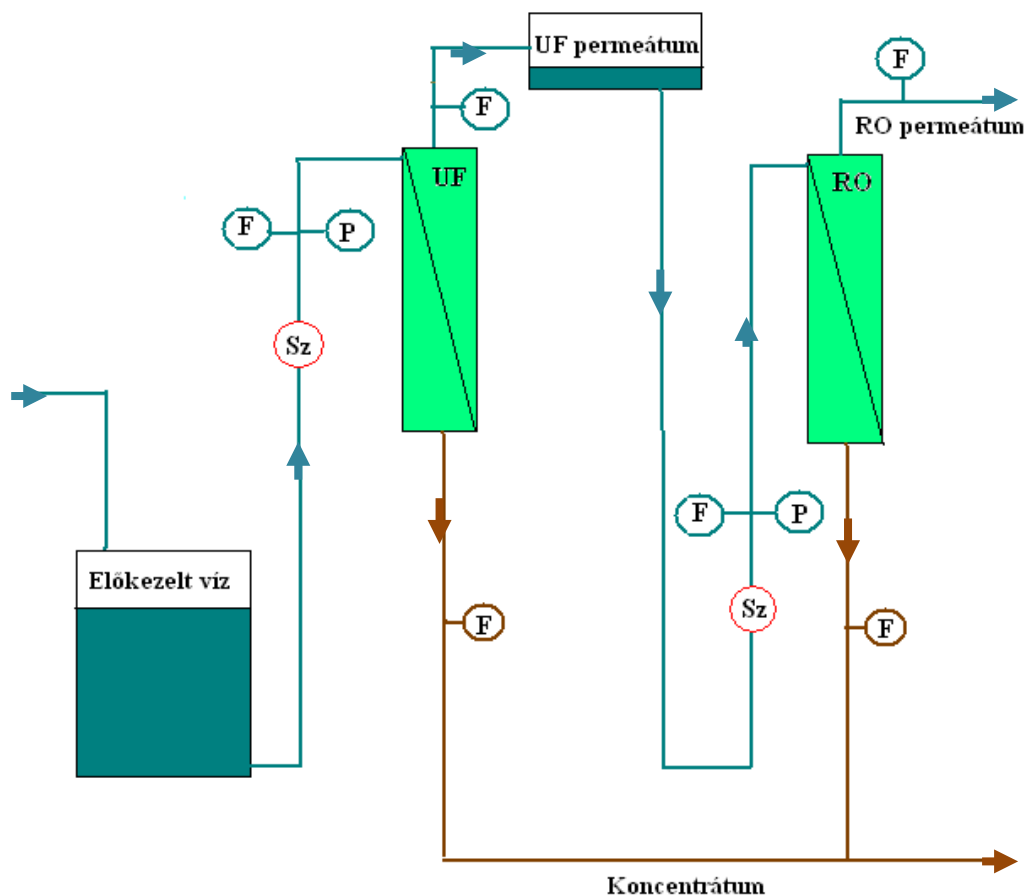
Az előkezeléseket követően a szennyvizet egy tartályba gyűjtöttem. Az előkezelt nyersvizet egy szivattyú juttatja a membránházba szerelt membránok közé (20. ábra). Mivel az ultraszűrés alkalmas a lebegőanyag és az olaj eltávolítására, a fordított ozmózis a só eltávolítására, ezt a két membránt teszteltem (9. táblázat).

9. táblázat A membránszűrés műveleti paraméterei

Membrán anyaga	Típus	Vágási érték/ visszatartás	Alkalmazott paraméterek		
			q_v (L/h)	p (MPa)	T (°C)
PAN	UF	20 kDa	318	0,2	25
Poliamid-kompozit	RO	99% (NaCl)	199	1,5	25

- Először egy UF membránra vezettem a szennyvizet. Egy 20 kDa-os vágási értékű poliakrilonitril (PAN) spiráltekercs membránt használtam, melynek aktív szűrési felülete 4 m². Azért választottam ezt a membránt, mert ez az egyik leghatékonyabb eljárás az olajos szennyvizek tisztítására összehasonlítva más tradicionális technológiákkal (Kertész et al., 2009). A kísérleteket 0,2 MPa nyomáson végeztem. Az UF membrán elsődleges feladata, hogy eltávolítsa a finom kolloid anyagokat és a maradék olajat. Az UF koncentrátumát egy külön tartályba gyűjtöttem, a permeátumát pedig vezettem tovább az RO membránra.
- Az RO membrán a szennyvíztisztító berendezés legérzékenyebb része. Egy 4 m²-es szűrési területű poliamid-kompozit anyagú spiráltekercs RO membránt alkalmaztam a több mint 99%-os só visszatartása miatt. A méréseket 1,5 MPa nyomáson végeztem.

A membránokat lúgos (nátrium-hidroxid)- savas (citromsav)- lúgos (nátrium-hidroxid) mosással tisztítottam minden kísérlet után. Ezzel a tisztítással sikerült visszanyerni az eredeti vízfluxus 95%-át.



F- térfogatáram mérő, P- nyomásmérő, Sz- szivattyú
 UF-ultraszűrő membrán, RO-fordított ozmózis membrán

20.ábra A kombinált membránrendszer kapcsolási rajza

Utókezelés

Egy tartályba dolomitot helyeztünk, erre vezettem rá az RO permeátumát. Mivel a cél az volt, hogy a tisztított vizet mezőgazdasági öntözésre lehessen felhasználni a dolomit megfelelő kalciumforrást jelent, ami fontos a növények számára (James et al. 1984).

5.4 Egyéb berendezések

5.4.1 Kémiai oxigénigény meghatározása

A kémiai oxigénigény (*KOI*) azt az oxigén mennyiséget adja meg, amely szükséges az egységnyi térfogatú vízben levő szerves anyag oxidációjához, oxidálószer (kálium-permanganát vagy kálium-dikromát) alkalmazásával. A minták kémiai oxigénigény meghatározásához kálium-dikromátos módszert használtam a DIN ISO 15705: 2003-01 vizsgálati módszer szerint. Ehhez az ET 108 roncsoló blokkot és a Lovibond PC CheckIt

fotométert használtam. A vízminta szennyezettségétől függően a következő méréstartományú tesztcsöveket használtam 0-150; 0-1500 mg/L és 0-15000 mg/L-es.

5.4.2 Vezetőképesség-, összes oldott anyag- és pH meghatározása

A vezetőképesség, az összes oldott anyag és a pH meghatározásához (Model 20, Denver Instruments and Consort C535 SK10B cellás elektród, Belgium) multimétert használtam.

5.4.3 Szárazanyag-tartalom meghatározás

A minták szárazanyag tartalmát (TSS: Total Soluble Solids) Brix°-ban megadva digitális refraktométerrel (PR-101α, Atago CO., LTD., Japán) határoztam meg.

5.4.4 Zavarosság meghatározása

A minták zavarosságát a Nephelometric zavarosságmérővel mértem és NTU-ban adtam meg.

5.4.5 SDI (Silt Density Index- Iszap Sűrűségi Mutató) meghatározása

Az SDI a fordított ozmózis rendszerek betápvizében a kolloidális eltömődési potenciál előjelzése, egy kolloid index. Az adott víz kolloid tartalmából adódó dugulási hajlam mértékére ad felvilágosítást. A szabványosított mérési módszer leírását az American Society of Testing Materials (ASTM) szabványa (ASTM D 4189-82) tartalmazza.

Eszerint az SDI meghatározása egy 47 mm átmérőjű, 0,45 µm pórusméretű szűrőmembrán segítségével történik. A szennyvizet 2,1 bar nyomáson szűrjük, és mérjük, hogy 500 ml szűrlet átfolyásához mennyi idő szükséges (t_0). A szűrőt tovább működtetjük 15 percig majd ismét megmérjük az 500 ml folyadék átfolyásához szükséges időt (t_1). Az SDI értékét a 19. képlet szerint határozzuk meg:

$$SDI = \left[1 - \frac{t_0}{t_1} \right] * \frac{100}{15} \quad (19)$$

Minél magasabb az SDI értéke, annál nagyobb a dugulás veszélye. A fordított ozmózis technológiáknál előírják a maximális SDI értékét, ami a sprálistekercs membránok esetén 3 (EPA, 2002).

5.4.6 A statisztikai értékelés

A húsipari szennyvízzel végezett kísérletek során (6.2.2 fejezet) az adatok elemzését ANOVA statisztikai programmal vizsgáltam, hogy megtudjam az ózonkezelés

ultraszűrésre kifejtett hatását. Az adatok értékelését a Statistica release 8 (StatSoft, Inc. , USA) programmal végeztem.

A varianciaanalízis számos, hasonló szórású, normál eloszlású csoport átlagának összevetésére alkalmas statisztikai módszer. Angol megnevezése Analysis of Variance, ebből generálva ANOVA-ként szokták nevezni. Adott vizsgálat során előálló teljes adatmennyiség, mint alaphalmaz összvarianciáját analizálja abból a nézőpontból, hogy ingadozás okára keresi a választ (Szűcs, 2002).

6 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Az Anyagok és módszerek fejezethez hasonlóan az eredményeimet is három fő részben ismertetem. Az első részben a mikroszemcsék membránszűrésre kifejtett hatását vizsgálom, a második rész az ózonnal végzett kísérleteket tartalmazza, a harmadik rész pedig a kombinált membránszűréssel kapcsolatos mérési eredményeket mutatja be.

6.1 Mikroszemcsékkel végzett kísérletek

Kísérleteim első felében a szűrési segédanyag (bakelit) eltömődést csökkentő hatását vizsgáltam. Munkám során vizsgáltam, hogy mikroszemcsékkel tudom-e csökkenteni a membránszűrés során, a membrán felszínén lerakódó szűrőlepeny vastagságát.

A mikrorészecskék alkalmazása akkor célszerű, ha a szennyvíz a nagyon finom csapadékok, illetve a biológiai jellegű, összenyomható, géles vagy sejtes elemeket tartalmaz, ezért választottam a kréta poros szuszpenziót modellnek.

Malvern lézeres részecske átmérő mérőeszközzel megmértem a kréta por átlagos részecske átmérőjét, amely Majumdar and William (2009) eredményeivel összhangban 2,5- 10 μm lett. A mérési eredmények alapján a kréta por részecske átmérője nagyobb, mint a mikroszűrő membrán átlagos pórusmérete (0,45 μm), tehát a részecskéket visszatartja a membrán, amelyek szűrőlepenyt képeznek a membrán felszínén. Ennek eltávolítása volt a célom a mikroszemcsék segítségével. Különböző méretű mikroszemcséket (mérettartományuk: 125-160 μm , 160-200 μm , 200-400 μm) adtam a kréta poros szuszpenzióhoz, és vizsgáltam melyik mérettartomány csökkenti hatékonyabban a szűrőlepeny vastagságát. Rappuoli és társai (1995) szerint körülbelül 10-szer nagyobb méretűnek kell lennie a szűrési segédanyagként használt mikrorészecskéknek, mint a betáplált oldatban található részecskéknek, ezért választottam e mérettartományokat.

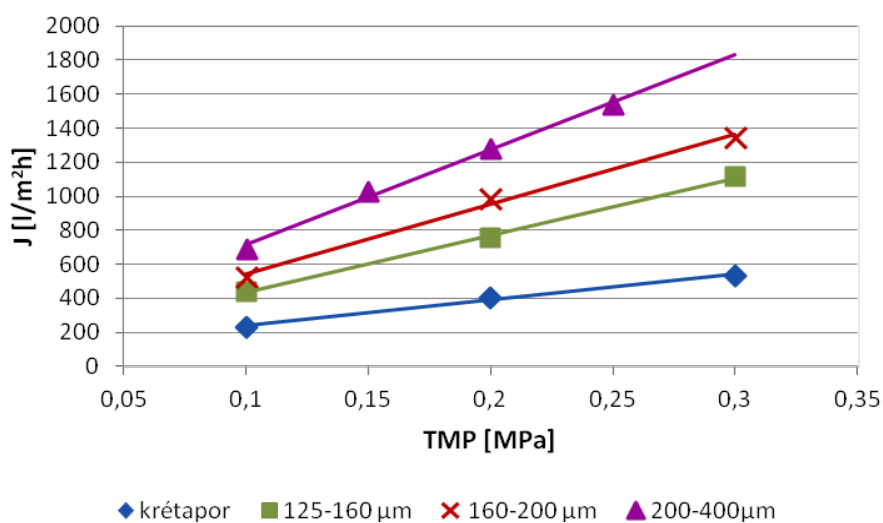
Az eltömődés mértékének csökkentése, a permeáció mértékének növelése volt a célom a bakelitszemcsék hozzáadásával. 3 kísérletsorozatot végeztem el. Megvizsgáltam a nyomás és a térfogatáram hatását a fluxusra és az eltömődésre, valamint valamint egy kiválasztott nyomáson és térfogatáramon mértem a permeátum fluxusának változását az idő előrehaladtával (10. táblázat).

10. táblázat Krétaporos oldattal végzett kísérletek műveleti paraméterei

Membrán	Típus	Kísérletsorozat	Alkalmazott paraméterek		
			q_v (L/min)	p (MPa)	T (°C)
Kerámia (MF/K1)	MF	1. nyomás változtatás	10	0,1	25
			10	0,2	25
			10	0,3	25
		2. térfogatáram változtatás	4	0,1	25
			6	0,1	25
			8	0,1	25
			10	0,1	25
			12	0,1	25
			14	0,1	25
		3.tartamvizgálat	10	0,1	25

6.1.1 A nyomáskülönbség hatásának vizsgálata mikroszemcsés rendszerekre

Az első kísérletsorozat során 40 g bakelit részecskét (mérettarományuk: 125-160 μm , 160-200 μm , 200-400 μm) adtam 20l 2 g/ dm^3 -es krétaporos szuszpenzióhoz, és mértem a membránszűrés fluxusát különböző nyomásokon. A 21. ábrán a membrán fluxus változása látható a nyomás függvényében a különböző méretű bakelitet tartalmazó és a bakelitet nem tartalmazó modelloldatokkal.



21.ábra A krétaporos szuszpenzióval és a hozzáadott bakelittel mért fluxusok változása a nyomás függvényében ($q_v = 10$ L/min, $t = 25^\circ\text{C}$)

A kísérleteim során a TMP (transzmembrán nyomás) értékét 0,1-0,3 MPa között változtattam, mivel mikroszűrésnél kis nyomástartományt használnak. A 0,3 MPa feletti nyomástartományt költségesebb tartani, ezért ezt választottam a felső nyomáshatárnak. A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a fluxus jelentősen növekszik a nyomással. A bakelit nélküli kréta poros szuszpenzióval mértem a legalacsonyabb fluxusokat, míg ehhez képest bármelyik másik méretű bakelit szemcsét adtam az oldathoz, minden esetben nagyobb fluxust mértem. Ez megfelel a szakirodalmi eredményeknek (Rappuoli at al, 1995), mivel a membrán felszínén a bakelit szemcsék a nyíró erő növelésével javították a membrán felszínén lerakódott anyagok eltávolítását, ami fluxus emelkedéshez vezet. A 125-160 µm méretű bakelit szemcsékkel mértem a legkisebb fluxus növekedést. Ehhez képest, ahogy nőtt a bakelit szemcsék átmérője, úgy kaptam egyre jobb értékeket. A legjobb fluxusokat a 200-400 µm méretű bakelit szemcsékkel kaptam, amely háromszorosára növelte a fluxust a bakelit nélküli kréta poros oldathoz képest.

6.1.2 A térfogatáram hatásának vizsgálata mikroszemcsés rendszerekre

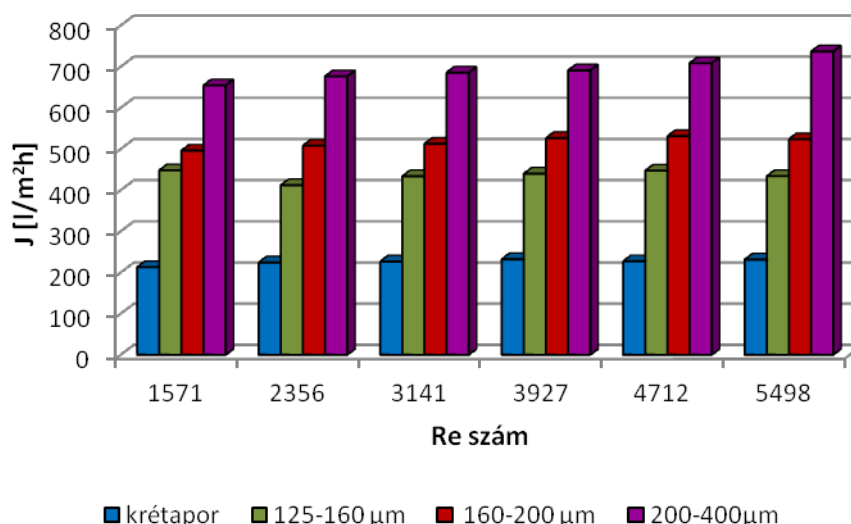
A bakelit szemcsék méretének hidrodinamikai hatása a membránszűrés fluxusára

Kiszámoltam a különböző térfogatáramoknak megfelelő Reynolds számokat, hogy vizsgáljam a mikroszemcsék hidrodinamikai hatását. A Reynolds szám kiszámolásához a fluidum anyagi tulajdonságait (ρ - sűrűség, η - dinamikai viszkozitás) és a műveleti jellemzőket (v - sebesség, L - hossz méret, d – átmérő) használtam fel az a 20. képlet alapján:

$$Re = \frac{d_e \cdot v \cdot \rho}{\eta} \quad (20)$$

ahol d_e az egyenértékű csőátmérő, v a sebesség, ρ a sűrűség, η a dinamikus viszkozitás.

A kiszámolt Renoldsy szám a lamináris és átmeneti áramlás tartományba esnek, melyeket a 22. ábrán ismertetek a fluxus függvényében.

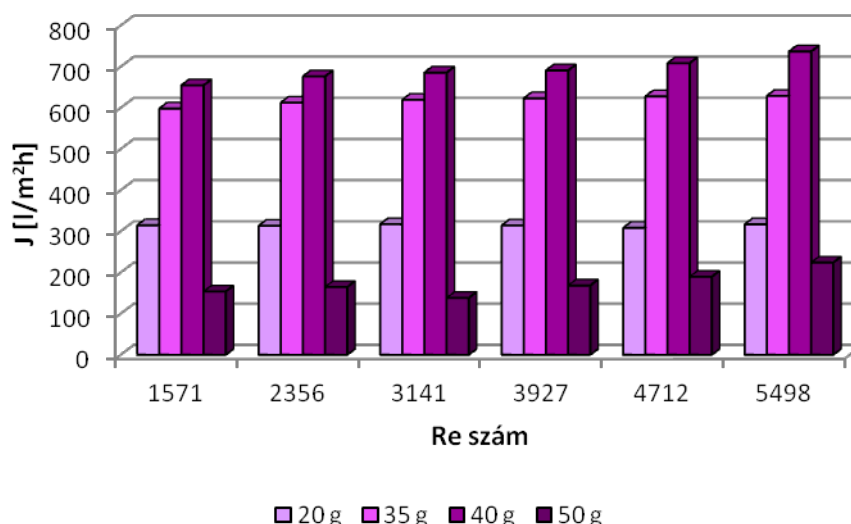


22. ábra A kréporos szuszpenzióval és a hozzáadott bakelittel mért fluxusok a Re számok függvényében ($p = 0,1 \text{ MPa}$, $t = 25 \text{ °C}$)

A mérési eredmények azt mutatják, hogy a térfogatáram, vagyis a Reynolds szám növelésével a fluxusok csak kis mértékben növekszenek. Az 1571 Re szám értékhez tartozó fluxus érték kréporos oldat esetében $213 \text{ l/m}^2\text{h}$; a hozzáadott 125-160 μm -es bakelit esetében ez az érték $448 \text{ l/m}^2\text{h}$; a 160-200 μm -es bakelitnél $495 \text{ l/m}^2\text{h}$, míg a 200-400 μm -es bakelitnél $654 \text{ l/m}^2\text{h}$ -ra változik. Ezek a fluxus értékek a térfogatáram növelésével arányosan növekedtek. Tehát jól látható, hogy az ugyanazon Reynolds számhoz tartozó fluxusok a kréporos szuszpenzió esetében a legalacsonyabbak, míg bármelyik méretű bakelit hozzáadásával ehhez képest nagyobb fluxus értékeket kaptam. Ennek oka, hogy a bakelit szemcsék helyi turbulenciát okoztak, amit a magasabb fluxus értékek is bizonyítanak. A legnagyobb fluxus növekedést a 200-400 μm -es bakelit hozzáadásával sikerült elérnem, tehát ezek tudták a legnagyobb mértékben csökkenteni a membrán felületén kialakuló szűrőlepeny vastagságát.

A bakelit mennyiségének hatása a membránszrés fluxusára

Mivel a legnagyobb fluxus növekedést 40 g 200-400 μm -es bakelit részecskék hozzáadásával kaptam, ezért megvizsgáltam, hogy ugyanezen méretű részecskék esetében a hozzáadott mikrorészecskék mennyisége hogyan befolyásolja a fluxust. Ezért 20L 2 g/L-es kréporos szuszpenzióhoz hozzáadtam 20, 35, 40, 50 g 200-400 μm -es bakelit szemcséket, és mértem a fluxust, amelyet a 23. ábrán láthatunk.



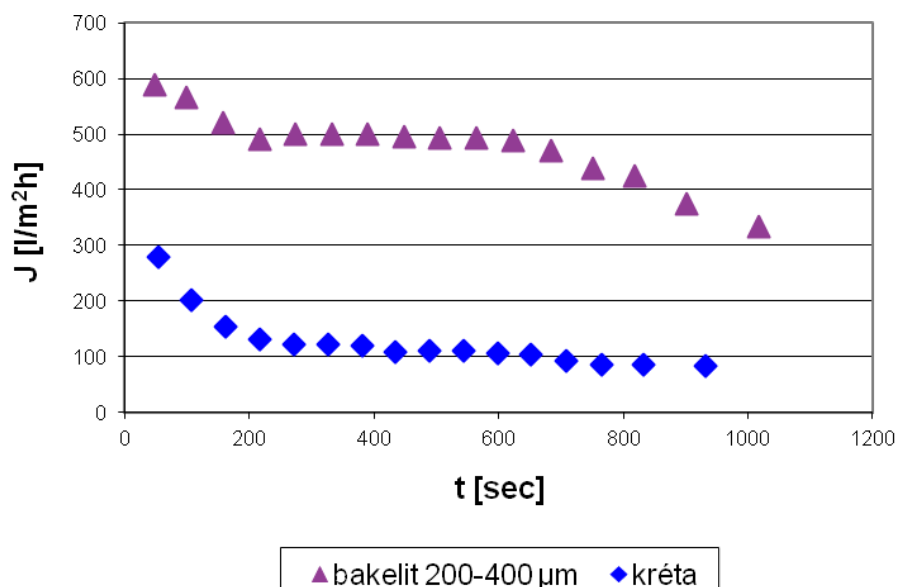
23. ábra A fluxusok változása a hozzáadott bakelit mennyiségétől függően különböző térfogatáramokon ($p = 0,1 \text{ MPa}$, $t = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

A legkisebb mennyiségű (20 g) bakelit hozzáadásával alacsony fluxus értékeket kaptam, és ahogy növeltem a hozzáadott bakelit mennyiségét úgy nőtt a mért fluxus. A legjobb fluxus értékeket a 40g bakelit hozzáadásával értem el. 50 g bakelit hozzáadásával már alacsonyabb értékeket kaptam, mivel túl nagy mennyiségben keverve a szűrendő oldathoz a mikroszemcséket azok beépülnek a szűrőleplenybe, vastagabb, kompaktabb szűrőlepleny alakul így ki a membrán felületén, ami nem kedvez a vízmolekulák membránon történő áthaladásának, így alacsonyabb fluxusokat eredményez.

6.1.3 Permetátum fluxusának vizsgálata az idő függvényében

Kísérleteimmel célom az volt, hogy megvizsgáljam, melyik méretű bakelit részecskével tudom megkönnyíteni a szűrés műveletét azáltal, hogy csökkentem a szűrőlepleny vastagságát. A folyamatos szűrés során, a membrán felszínén kialakuló szűrőlepleny keletkezése következtében a szűrés hatékonysága folyamatosan romlik. A szűrőlepleny folyamatosan tömörödik, aminek következtében a porozitása is folyamatosan csökken. Ez a fluxus folyamatos csökkenésével jár együtt, amíg annyira alacsony nem lesz, hogy a membrán tisztítása szükségessé válik. A tömör szűrőlepleny eltávolításához agresszív vegyszerek használata szükséges. Ennek elkerülése érdekében szűrési segédanyagokat lehet használni, amelyek a helyi turbulencia kialakításával csökkentik a kialakuló szűrőlepleny vastagságát és növelik porozitását.

Az általam használt bakelit részecskék megakadályozzák a tömör szűrőlepleny kialakulását, ezáltal megakadályozzák, hogy a fluxus csökkenjen. A szűrést 0,1 MPa nyomáson és 10 L/min térfogatáramon végeztem. Mivel a korábbi mérések során a legjobb eredményeket a 40 g 200-400 μm méretű bakelitszemcsékkel értem el, ezért ezt használtam fel a permeátum fluxusának tartamvizsgálatára is és összehasonlítottam a bakelit nélküli kréaporos szuszpenzióval. Minden mérésnél 20 g/L-es kréaporos szuszpenziót készítettem, és ehhez adtam a bakelit szemcséket. Az idő függvényében ábrázoltam a permeátum fluxusát (24. ábra).



24. ábra. Kréaporos szuszpenzió permeátumának fluxusa az idő függvényében bakelittel és anélkül ($p = 0,1 \text{ MPa}$, $q_v = 10 \text{ L/min}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

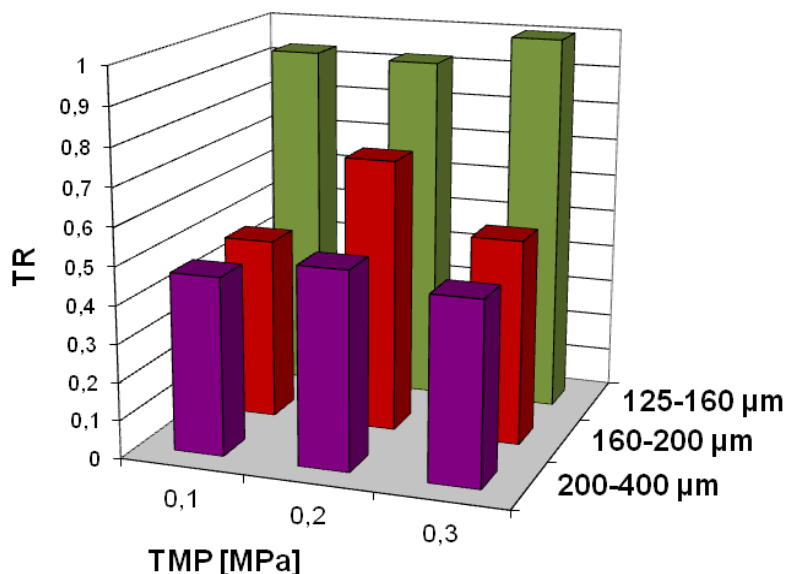
Jól látható, hogy a bakelit hozzáadásával kétszer magasabb kezdeti fluxust értem el. A kezdeti fluxus mindkét esetben tovább csökkent, azonban a bakelit hozzáadásával kisebb mértékű a csökkenés. A 200-400 μm -es bakelittel tehát jelentősen sikerült javítani a fluxust. Ennek oka az lehet, hogy a kréaporos oldattal történő sűrítés során vastagabb, kompaktabb gélréteg alakulhatott ki a membrán felületén, ami nem kedvez a vízmolekulák membránon történő áthaladásának, így ez alacsonyabb fluxusokat eredményez. A bakelit a membrán felszínén okozott helyi turbulencia következtében csökkentette a szűrőlepleny vastagságát, így növelve a fluxus értékét, ill. a magasabb fluxus érték fenntarthatósági idejét.

A bakelit szemcsék hatását nem csak a fluxus értékek, hanem a permeátumok zavarosságának értékei is jól mutatják. A 21. egyenlet alapján számoltam ki a relatív

zavarosságot, vagy TR (turbidity ratio) értékeit a különböző mintáknak megfelelően (25. ábra).

$$TR = \frac{T_B}{T_K} \quad (21)$$

Ahol a T_B a bakelitet tartalmazó oldat permeátumának zavarossága NTU-ban, és a T_K a bakelitet nem tartalmazó oldat permeátumának zavarossága NTU-ban.



25. ábra Mikroszemcsés rendszerek permeátumainak relatív zavarossági értékei eltérő nyomásértékek mellett

A bakelitet tartalmazó minták tisztasága minden esetben jobb volt a kontrol mintáénál, mivel a TR értéke folyamatosan 1 alatt maradt. A legjobb zavarossági értékeket a 200-400 µm méretű bakelitszemcsék hozzáadásánál kaptam.

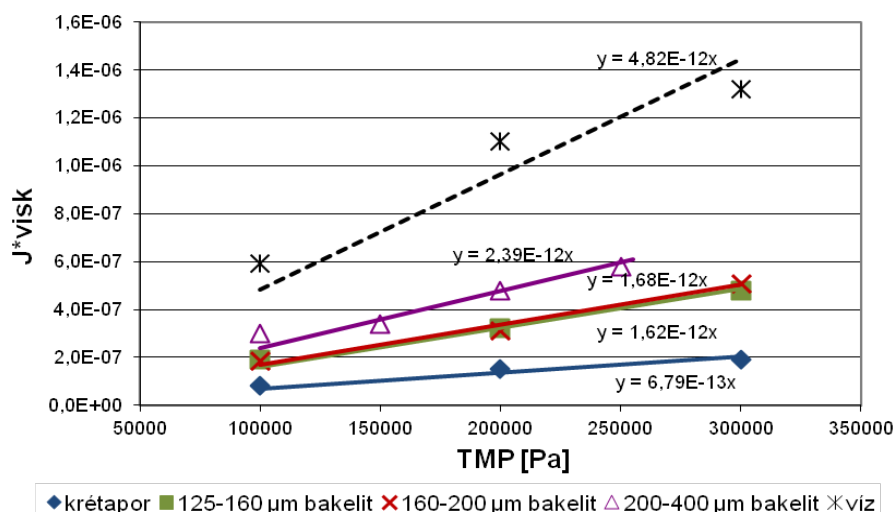
6.1.4 Ellenállás értékek bemutatása

A mikroszűrésnél az össz-ellenállás értékét két fő összetevőre bonthatjuk: a membrán ellenállásra (R_M), és a szűrőlepleny ellenállására (R_{cake}). A membrán ellenállását a mérés kezdete előtt mért víz fluxusokból számoltam ki.

A mérések után meghatároztuk az össz-ellenállási értékeket, amelyek a különböző méretű bakelit szemcsékkel történő mérések során alakultak ki. A teljes ellenállás értékét a mérés során mért fluxus értékekből lehet meghatározni, a következő összefüggés alapján.

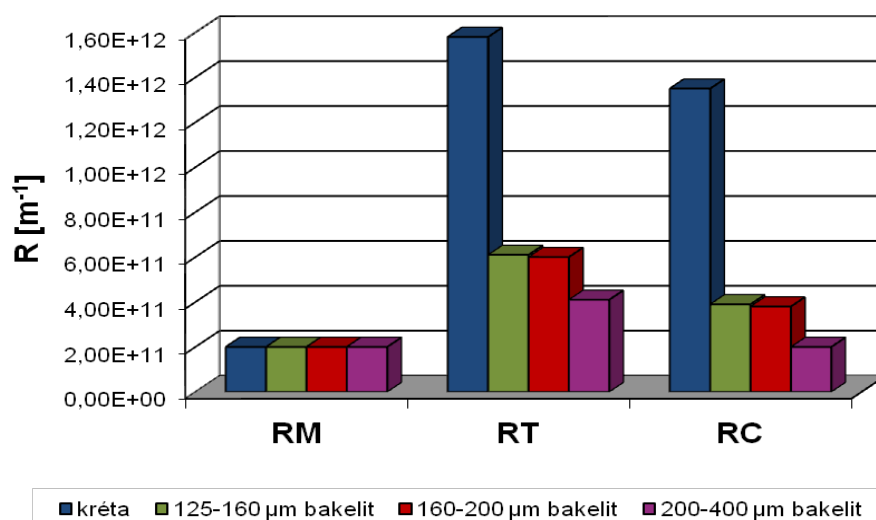
$$J \cdot \eta = \frac{1}{R_T} \cdot \Delta p \quad (22)$$

A képlet alapján a $J \cdot \eta$ értékeket ábrázoltam a nyomáskülönbség (Δp) függvényében. Ez látható a 26. ábrán.



26. ábra. A kréta poros szuszpenzióval és a hozzáadott bakelittel mért fluxus változása a nyomás függvényében ($q_v = 10 \text{ L/min}$, $t = 25 \text{ °C}$)

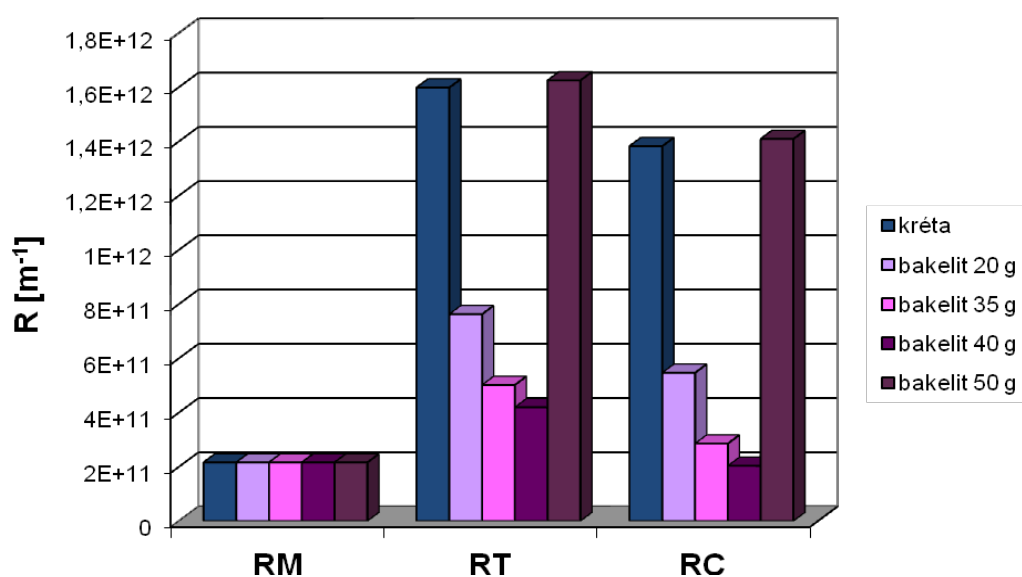
A 26. ábrán látható egyenesek meredekségének reciprokát véve, megkaptam a szűrés során kialakult össz-ellenállás értékeit, amelyből kivonva a korábban kiszámolt membránellenállás értékeket megkaptam mekkora szűrőlepleny alakult ki a szűrés során. A membránszűrés során kialakult ellenállás értékeket a 27. ábrán ismerttetem.



27. ábra A különböző méretű mikroszemcsékkel történő szűrés ellenállási értékeinek összehasonlítása

Az eredmények azt mutatják, hogy az össz-ellenállás valamint a szűrőlepleny-ellenállás értéke a bakelit hozzáadása nélküli kréporos szuszpenzióval történő mérés esetén magasabb, mint a hozzáadott bakelittel történő mérések esetén. A legalacsonyabb össz-ellenállás értéket a 200-400 μm méretű bakelit szemcsék hozzáadásával értem el, ez magyarázza a legmagasabb fluxus értékeket is. A legkisebb szűrőlepleny ellenállás értéket is a 200-400 μm méretű bakelit esetében értem el, tehát ezek a méretű részecskék tudták a legnagyobb helyi turbulenciát kialakítani a membrán felszínén, ezáltal lecsökkentve a szűrőlepleny vastagságát.

Mivel a legkisebb ellenállás értékeket a 40 g 200-400 μm méretű bakelitszemcsékkel kaptam, megvizsgáltam, hogy a más (20 g, 35 g, 50 g) mennyiségben hozzáadott ugyanezen méretű bakelit szemcsék során hogyan alakulnak az ellenállás értékek (28. ábra).



28.ábra A különböző mennyiségű mikroszemcsékkel történő szűrés ellenállási értékeinek összehasonlítása

Kiszámolva az ellenállás értékeket azt tapasztaltam, hogy a legkisebb össz- és szűrőlepleny ellenállást is a 40g hozzáadott bakelittel sikerült elérni. A mennyiség csökkentésével nőtt az ellenállás, mert a szemcsék nem okoztak akkora turbulenciát a membrán felszínén, hogy az eléggé csökkentse a szűrőlepleny vastagságát, ezáltal lassítva a permeátum áramlását. Kiemelkedően magas ellenállás értékeket kaptam az 50 g bakelit hozzáadása során. Ez párhuzamban áll a mért alacsony fluxus értékekkel, amely azzal magyarázható, hogy

ekkora mennyiség hozzáadásakor már a bakelit szemcsék is beépülnek az iszaplepenybe, növelve annak vastagságát, így csökkentve a fluxust.

Mindezen mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a mikroszemcsék hidrodinamikai hatása a membrán eltömődésének csökkentésére nagyon ígéretes eljárás. Előnye a következőkben foglalhatók össze: nagyobb szűrési fluxust eredményez, a membránok kisebb mértékű eltömődéséhez vezet, a zavarosságot okozó anyagok kiszűrését is javítja. A legkisebb ellenállás értékeket és a legmagasabb fluxust a 200-400 μm méretű részecskékkel sikerült elérni, amely megfelel más szakirodalmi eredményeknek is (Rappuoli et al., 1995).

6.2 Ózonkezelés és membránszűrés kombinációjával végzett kísérletek

Kísérleteim második felében az ózonos előkezelést alkalmaztam a szűrés hatékonyságának javítására. Az ózonos előkezelés célja hogy csökkentse a membrán eltömődését és állandósítsa a fluxust. Az ózonos előkezelés hatását a membránszűrésre két ipari szennyvízzel vizsgáltam: gyógyszeripari- és húsipari szennyvízzel. Céлом volt a megállapított optimális paraméterek alapulvételével javaslatot tenni egy lehetséges, optimálisnak ítélt technológia megtervezésére. További céлом volt költségszámításokat végezni úgy, hogy a várható paraméterekre (240 m^3/nap vízhozam, 150 g/m^3 KOI) fajlagos költségeket adjak meg, mégpedig Ft/év egységben.

6.2.1 Gyógyszeripari szennyvízzel végzett kísérletek

Kísérleteim során céлом az volt, hogy a gyógyszeripari szennyvíz által jelentett magas szerves anyagterhelést lecsökkentsem. Ehhez nyomáskülönbségen alapuló membránszűrést használtam, melyet ózonkezeléssel kombináltam azért, hogy a membránszűrés hatékonyságát növeljem. Többféle membrán használatának lehetőségét vizsgáltam. Az irodalomban talált adatok alapján az ultraszűrés és a nanoszűrés lehetőségét is vizsgáltam. A szűrhetőség javítása érdekében ózonos előkezelést ($q_v = 1 \text{ L}/\text{min}$, $t = 10 \text{ min}$) alkalmaztam a membránszűrés előtt.

A megfelelő membránszűrési eljárás kiválasztása, a membránok jellemzése

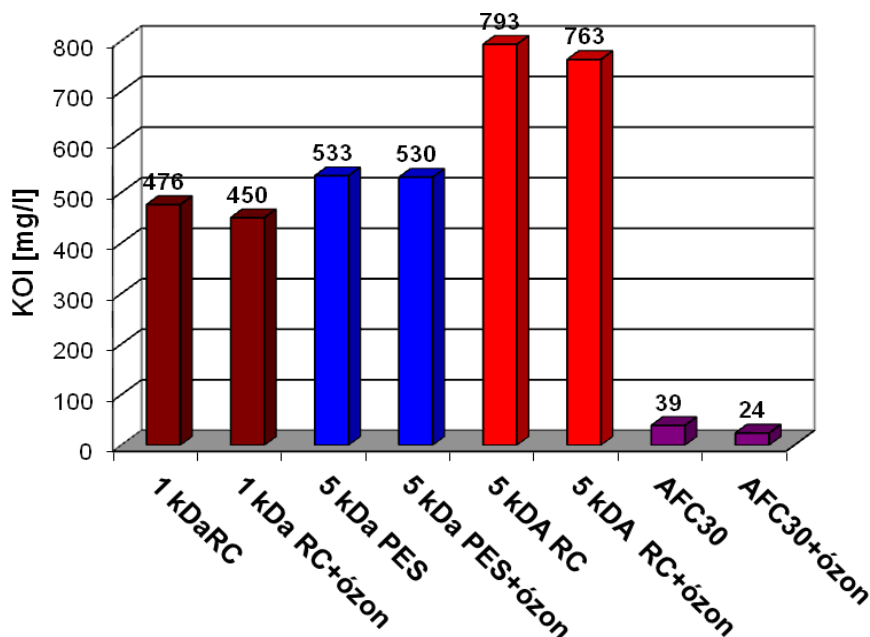
A megfelelő membránszűrési eljárást az irodalomban talált hivatkozások alapján választottam ki (Yeomin et al., 2006; Yeomin et al. 2007; Clara et al., 2005; Katsuki et al., 2003). Az elő-kísérletek során az ózonnal nem kezelt szennyvíz szűrését végeztem különböző membránokkal, valamint vizsgáltam az ózonos kezelést követő szűrés

lehetőségét is. Háromféle ultraszűrő membrán és egy nanoszűrő membrán szerves anyagra vonatkozó visszatartását vizsgáltam ózonkezeléssel és ózonkezelés nélkül (11. táblázat).

11. táblázat Gyógyszeripari szennyvízzel végzett elő kísérletek műveleti paraméterei

Ózonkezelés paraméterei		Membránszűrés paraméterei	
t (min)	q _v (L/min)	p (MPa)	Membrán típusa
10	1	0,4	RC 1 kDa
10	1	0,4	RC 5kDa
10	1	0,4	PES 5 kDa
10	1	4	AFC30

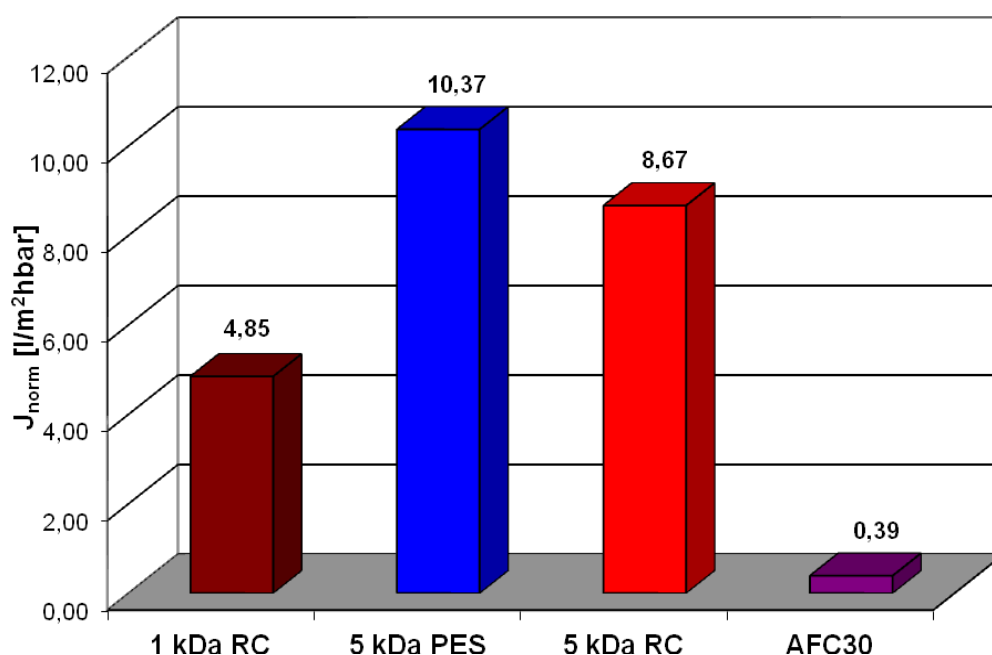
A szűrés eredményei azt mutatják (29. ábra), hogy a kezdeti szennyvíz 1450 mg/L KOI értékehez képest az ózonnal kezelt minták KOI értéke minden esetben kisebb volt, mint az ózonkezelés nélkül szűrt mintáké. Az ultraszűrő membránok esetében ez 10% alatti csökkenést eredményezett, azonban a nanoszűrő membránnál 40%-al csökkent az ózonkezelt minta KOI értéke az ózonnal nem kezelt mintához képest. Tehát e kombinált eljárások közül a szennyvíz KOI értékének csökkentésében az ózonos előkezelést követő nanoszűrés bizonyult a leghatékonyabbnak.



29. ábra A különböző membránokkal kapott permeátumok KOI értékei gyógyszeripari szennyvíz tisztítása során

A szennyvíz kommunális szennyvíztisztítóba bocsátható, ha a 700 mg/L-t nem haladja meg a KOI-értéke. Ezt az értéket egyedül a regenerált cellulóz (RC) anyagú 5 kDa-os vágásértékkel jellemezhető ultraszűrő membrán permeátuma nem teljesítette, akkor sem, amikor ózonnal előkezeltük (30. ábra). Azonban ugyanezen vágási értékű, de más anyagú (PES) membrán sikeresen a 700 mg/L-es érték alá csökkentette a KOI-t. Tehát a membrán anyaga is jelentősen befolyásolhatja a szűrés hatékonyságát. Az eredmények azt mutatják, hogy az ugyanazon vágási értékű regenerált cellulóz membránok visszatartása nem éri el a PES-membránok visszatartását. A hosszú távú üzemeltetés szempontjából is ez utóbbi ellenállóbb anyagok alkalmazása javasolt. A felszíni vizekbe bocsáthatóság határértékét KOI-ra nézve (150 mg/L) egyedül a nanoszűrő membránnal sikerült elérni.

A 30. ábrán látható eredmények azt mutatják, hogy a membránok folyadék áteresztő képessége között eltérések vannak, ami függ a membránok anyagától és pórusméretétől. A könnyebb összehasonlíthatóság érdekében a normalizált fluxusok átlag értékeit ábrázoltam, vagyis a mért fluxusok átlagát elosztottam az alkalmazott nyomással. Mivel a méréseket különböző nyomáson végeztem el (16. táblázat), így tudtam összehasonlíthatóvá tenni a mért értékeket.

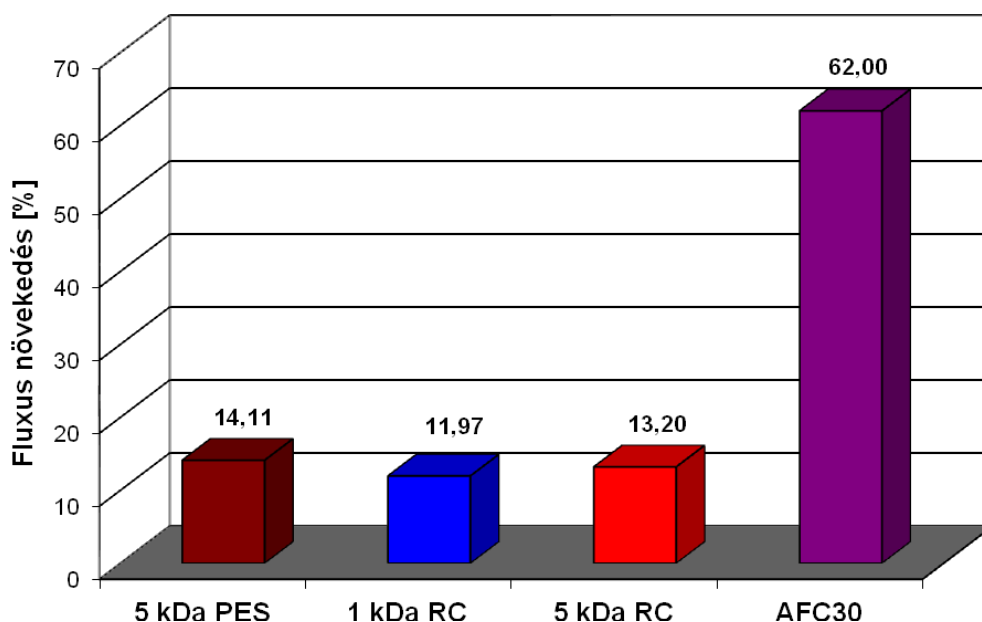


30. ábra A különböző membránok normalizált fluxus értékei ózonkezelés nélkül gyógyszeripari szennyvíz tisztítása során

A legmagasabb normalizált fluxus értékeket, 4,85 L/m²hbar értéket, az 5 kDa-os PES membránnal kaptam, ehhez képest az ugyanazon pórusméretű, de RC anyagú membrán fluxus értéke is alacsonyabb lett. Tehát a membrán anyaga a fluxus értékeket is jelentősen befolyásolja. A legkisebb pórusméretű nanoszűrő membránnal kaptam a legalacsonyabb fluxus értéket.

Ózonkezelés hatása a különböző membránok fluxus értékeire

További kísérleteim során megvizsgáltam az ózonkezelés hatását a membránszűrésre. A 31. ábrán foglaltam össze, hogy az ózonkezelés hogyan hat a különböző membránokon mért fluxusok átlag értékeire, hány százalékkal növelte azt.



31. ábra Az ózonkezelés ($q_v = 1$ L/min, $t = 10$ min) hatása a fluxus változásra különböző membránok esetében gyógyszeripari szennyvíz tisztítása során

Az eredmények azt mutatják, hogy az ózonos előkezelés mindegyik esetben javította a fluxus értékét, azonban a legnagyobb mértékben, 62 %-al, a nanoszűrő membrán esetében javította azt. Az ózonos előkezelés hatására az AFC30 membrán esetében nőtt a legjobban az egységnyi idő alatt a membrán egységnyi felületén átáramló permeátum mennyisége. Az ultraszűrő membránok esetében is nőtt a fluxus, a nanoszűrő membránhoz képest azonban jóval kisebb mértékű, 15% körüli fluxus emelkedést tapasztaltam. Az ultraszűrő membránok esetében elmondható, hogy az 5 kDa-os PES anyagú membrán alkalmazása javasolt, mivel ennek anyaga ellenállóbb, magasabb fluxus érhető el vele és a KOI értékét is jobban lecsökkenti az azonos pórusméretű, de más anyagú membránhoz képest.

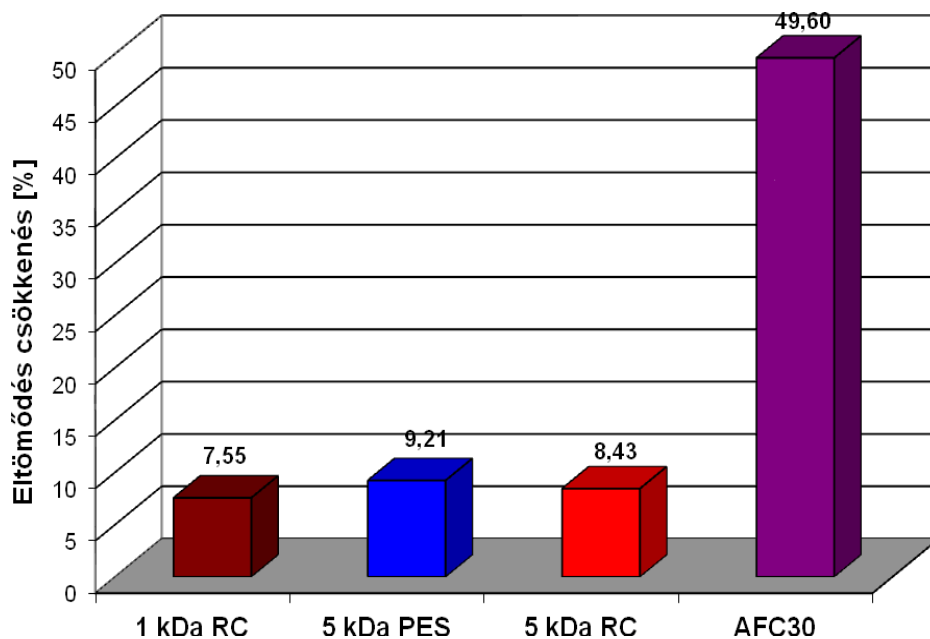
A 29. összefüggés alapján kiszámoltam a különböző membránokkal történő szűrés során kialakult eltömődési index értékeit (k), amely minél nagyobb annál gyengébb a szeparációs művelet hatékonysága és csökken a membrán várható élettartama (Trägårdh, 1989). A permeátum fluxusa leírható a mérési idő segítségével.

$$J = J_0 \cdot \tau^{-k} [Lm^{-2}h^{-1}] \quad (23)$$

Ahol, J_0 a permeátum kezdeti fluxus [$Lm^{-2}h^{-1}$], τ a szűrési idő [h], k az eltömődési index.

Az eltömődési index értékeit a különböző membránokkal mért fluxus értékekből határoztam meg, a megfelelő görbeillesztési technikával (Kertész et al., 2009).

Az eredmények azt mutatják, hogy az ózonos előkezelés mindegyik esetben csökkentette az eltömődési indexet. A 32. ábrán foglaltam össze, hogy az ózonkezelés hány %-kal csökkenti az eltömődés mértékét. A legnagyobb mértékben, 49 %-al a nanoszűrő membrán esetében csökkentette az eltömődést. Az ultraszűrő membránok esetében is csökkent, azonban az ózonos előkezelés hatása itt nem volt számottevő, minden esetben 10% alatt maradt.



32. ábra Az ózonkezelés hatása a membránok eltömődésére gyógyszeripari szennyvíz tisztítása során ($q_v = 1$ L/min, $t = 10$ min)

Feltételezhető, hogy a membránok eltömődése az ózon mikroflokkuláló hatása következtében csökkent. Az ózon oxidáló hatása megváltoztatja a részecskék tulajdonságát bizonyos mértékben, ami elősegíti az oldatban a mikroflokkulumok képződését. A

mikroflokkuláció jelenségét először Maier (1984) figyelte meg, melynek lényege, hogy az ózon oxidáló hatására kicsapódnak egyes oldott szerves és a kolloid anyagok. Töltéssel rendelkező molekulák jönnek létre, amelynek hatására összekapcsolódnak a szilárd részecskék, melyet mikroflokkulációnak nevezünk. Az ózonkezelés hatására kialakuló mikroflokkulumok a nanoszűrő membrán pórusaiba nem tudtak bejutni, ezért tapasztaltuk itt a legkisebb mértékű eltömődést.

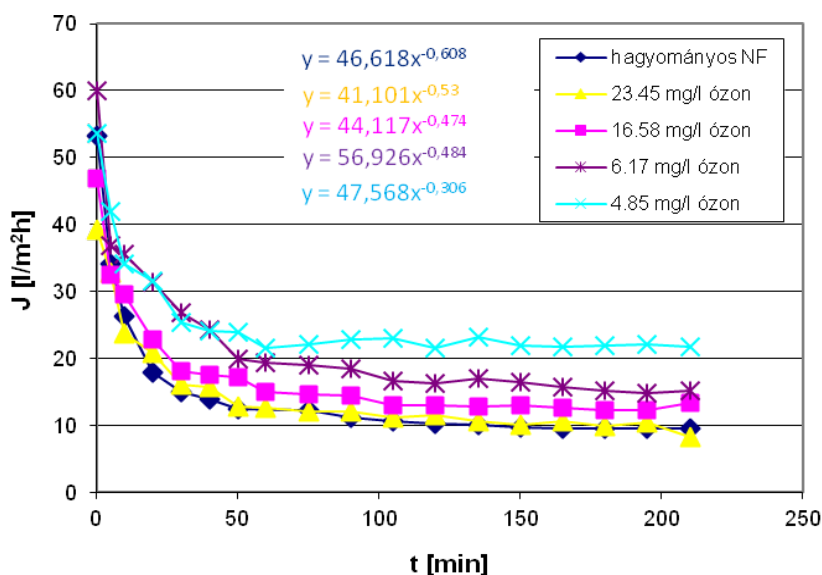
Ózonkezelés hatása a nanoszűrésre

Mivel az ózonkezelés a nanoszűrő membrán hatékonyságát javította a legjobban, ezért ezt a membránt vizsgáltam tovább. Az irodalomban talált hivatkozások szerint is (Xinyu et al., 2010; Taro and Kota, 2007) és a korábbi kísérleteim alapján is a nanoszűrés egy alkalmas módszer a gyógyszeripari szennyvizek tisztítására, ezért is választottam az AFC30 75% CaCl_2 visszatartású membránt a további kísérleteimhez. Ezt követően szükséges volt megvizsgálni, hogy mekkora mennyiségű ózon dózis szükséges ahhoz, hogy a membránszűrés hatékonyságát minél nagyobb mértékben feljavítsuk. Méréseimet ezért többféle kezelési idővel és térfogatárammal végeztem (12. táblázat).

12. táblázat Gyógyszeripari szennyvízzel végzett kísérletek műveleti paraméterei

Ózonkezelés paraméterei		Membránszűrés paraméterei		Membrán
t (min)	q_v (L/min)	p (MPa)	q_v (L/min)	
0	0	4	8	AFC30
10	1			
10	3			
20	1			
20	3			

Különböző mennyiségű ózon dózissal kezeltem a szennyvizet és vizsgáltam a nanoszűrő membránra kifejtett hatását. A különböző térfogatáramon különböző ideig történő ózonos előkezelések során a folyadék által elnyelt ózon mennyiségét a Kísérleti anyagok és eszközök fejezetben található 5. táblázatban foglaltam össze. Vizsgáltam, hogy melyik előkezelésnél a legjobb a szűrés hatékonysága, ezért a 33. ábrán mutatom be a különböző előkezelésekhez tartozó fluxusokat az idő függvényében.



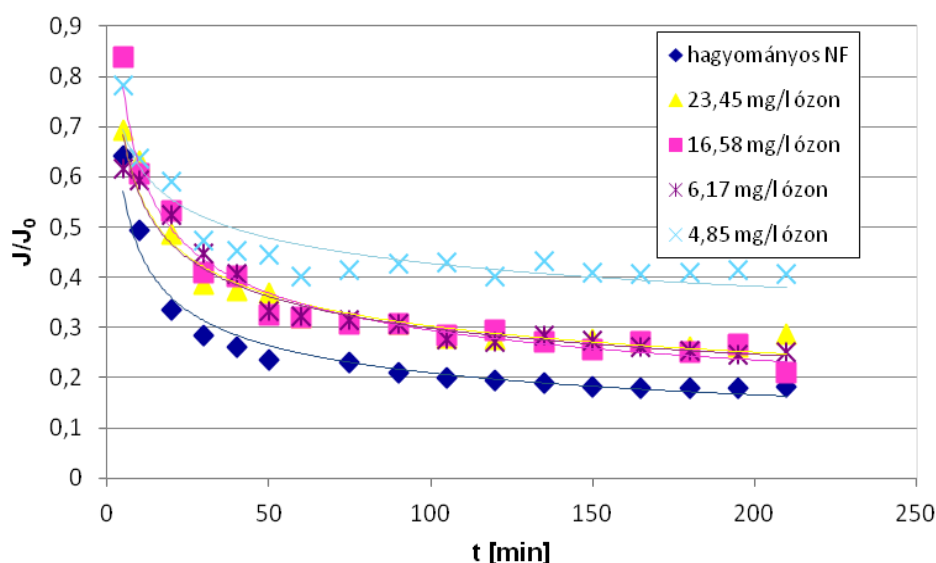
33. ábra Fluxus változása az idő függvényében az elnyelt ózon dózisoknak megfelelően a gyógyszeripari szennyvíz AFC 30 nanoszűrő membránnal való tisztítása során
($t=25^{\circ}\text{C}$, $p=4\text{ MPa}$, $q_v=8\text{ L/min}$)

A kísérleti eredmények alapján a fluxus az idő előrehaladtával minden esetben egy kezdeti csökkenést követően beállt egy értékre. A hagyományos nanoszűrés (ózonos előkezelés nélkül) során csökkent a legélesebben a permeátum fluxusa, míg az ózonos előkezelések során ez a kezdeti csökkenés kisebb mértékű volt és a fluxus magasabb értéken állt be. Az eredmények azt mutatják, hogy minél kisebb mennyiségű volt az elnyelt ózon mennyisége annál nagyobb mértékű volt a fluxus javulása. A mikroflokkuláló hatás kisebb ózon dózisok mellett figyelhető csak meg. A keletkezett mikroflokkulumok kevésbé tudják eltömni a membránt, emiatt tapasztalható a magasabb fluxus. Magasabb ózon dózissnál már megjelenik a mikroflokkulumok felbomlása, ahogy azt az irodalmi adatok is mutatják (Paode et al. 1995). Így ezek a kisebb méretű részecskék már eltömik a membránt, melynek következtében csökken a fluxus.

A 16 mg/L ózon dózis során a fluxus javulása minimális volt, míg a legnagyobb mértékű kb. kétszeres fluxus növekedést a 4,85 mg/l ózon dózis esetén kaptam. Tehát az ózonos előkezelés hatékonynak bizonyult a magasabb fluxus elérésében.

Ezt bizonyítják a 34. ábrán látható eredmények is, ahol a különböző időpontokban mért fluxus értékeket elosztottam a kezdeti fluxus értékével (J/J_0). Ez megmutatja, hogy a mérés kezdetekor még eltömődés nélkül mért fluxus értékhez képest milyen mértékben csökkent a fluxus értéke, vagyis mennyire tömődött el a membrán. A legmagasabb érték, amit

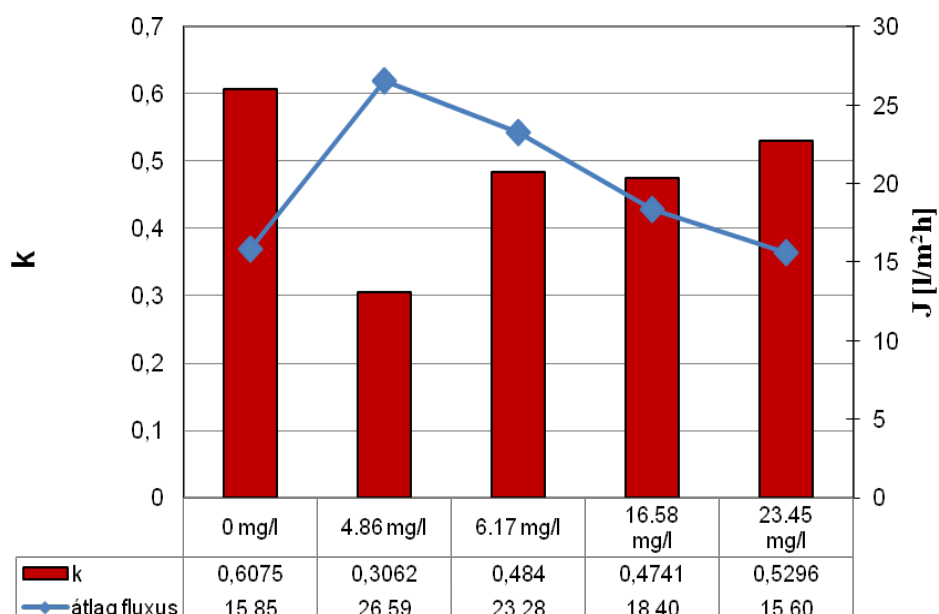
elérhet az 1, ehhez képest minél kisebb az értéke annál jobban eltömődött a membrán, annál jobban lecsökkent a fluxus a kezdeti fluxuséhoz képest.



34. ábra Fluxus változása a kezdeti fluxushoz képest (J/J_0) az idő függvényében az elnyelt ózon dózisoknak megfelelően a gyógyszeripari szennyvíz AFC 30 nanoszűrő membránnal való tisztítása során ($t=25^\circ\text{C}$, $p=4\text{ MPa}$, $q_v=8\text{ L/min}$)

Ezen adatok is alátámasztják, hogy a legnagyobb mértékű fluxus csökkenés az ózonkezelés nélküli minta esetében tapasztalható, a J/J_0 értéke 0,18-ra csökkent. Ha ózonos előkezelést alkalmaztunk mindegyik esetben magasabb értékeket kaptunk ehhez képest, de a legmagasabbat, a 4,1 J/J_0 értéket a 4,85 mg/l ózon dózist követően kaptuk, tehát ebben az esetben csökkent a legkisebb mértékben a kezdeti fluxushoz képest az idő előrehaladtával a mért fluxus, itt tömődött el a legkevésbé a membrán.

A membránok üzemviteli szempontból két jellemzővel írhatók le- az áteresztőképességgel és az eltömődéssel. Az áteresztőképesség jellemzésére a szürendő anyag átáramoltatásakor mért fluxust használjuk. Az eltömődés a membrán és a szürendő anyag kölcsönhatásának eredménye és függvénye. Az általam megvizsgált membrán esetében e jellemző adatokat a 35. ábrán mutatom be.



35. ábra. Az AFC 30 membrán eltömődésének és az átlagos fluxus értékeinek változása a gyógyszeripari szennyvíz ózonos előkezelésének hatására
($t=25^{\circ}\text{C}$, $p=4\text{ MPa}$, $q_v=8\text{ dm}^3/\text{min}$)

A legmagasabb átlagos fluxus értékeket a 4,86 mg/L mennyiségű ózon dózist követő nanoszűrőssel kaptam, tehát a legkisebb mennyiségű ózon dózissal sikerült legnagyobb mértékben javítani a fluxust, ami megfelel a korábbi szakirodalmi eredményeknek. Paode et al. (1995) azt tapasztalták, hogy a részecske aggregáció kisebb ózon dózisok mellett figyelhető csak meg. Magasabb ózon dózissal megkezdődik a diszperz kolloid aggregátumok felbomlása, szétesése. Mivel az ózonkezelés drága eljárás, ezért az üzemi költségek szempontjából is előnyös, hogy kis mennyiségű ózonnal kell kezelni a szennyvizet.

Az eltömődési indexet a 33. ábrán található mérési adatok alapján határoztam meg. Azt tapasztaltam, hogy a legnagyobb az eltömődés mértéke az ózonos előkezelés nélkül végzett nanoszűrés során, míg ehhez képest mindegyik ózonos előkezelést alkalmazva kisebb az eltömődés. A legkisebb az eltömődés mértéke a $3\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$ térfogatáramon 10 percig tartó előkezelést követően. Tehát minél magasabb ózon dózissal kezeltük a szennyvizet annál jobban eltömődött a membrán. A nagyobb ózon dózis hatására felbomlanak a szennyvízben található szerves anyagok, melyek könnyebben bejutnak a membránba eltömve azt. Kisebb ózon dózis mellett azonban az ózon mikroflukkuláló hatása érvényesül, ahol a keletkező mikroflukkulumok nagyobb méretük miatt nem tudnak a pórusokba jutni. Ezek az eredmények bizonyítják az ózonozással kombinált nanoszűrés

üzemviteli szempontból előnyös tulajdonságait, és megegyeznek a szakirodalomban is található eredményekkel (László et al, 2009; Hyun-Ah et al., 2007).

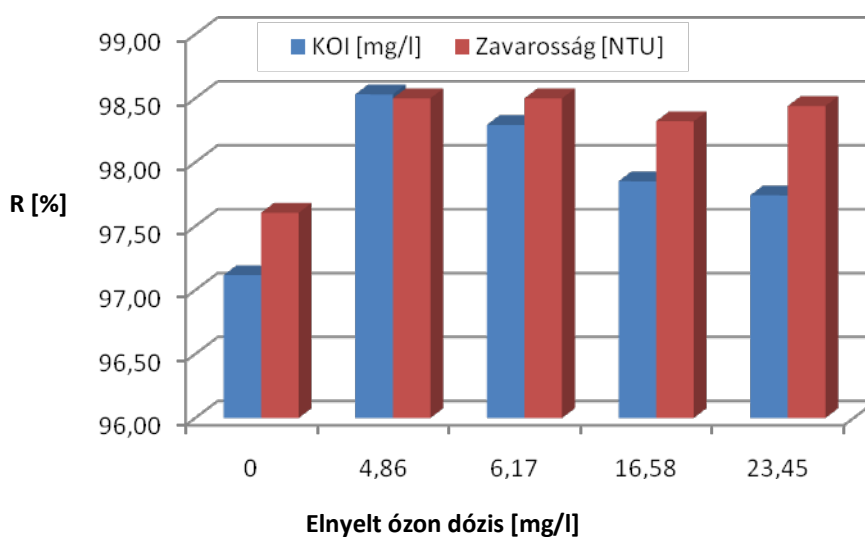
Mivel célom az volt, hogy a szennyvíz KOI értékét 150 mg/L érték alá csökkentssem, folyamatosan mértem a szűrés során kapott permeátumok KOI értékét, melyet a 13. táblázatban foglaltam össze.

13. táblázat A gyógyszeripari szennyvízzel történő különböző mérések során kapott permeátumok KOI értékei

	NF	4,86 mg/L ózon + NF	6,17 mg/L ózon + NF	16,58 mg/L ózon + NF	23,45 mg/L ózon + NF
KOI [mg/l]	40	12	23	24	25

Az eredmények azt mutatják, hogy már a hagyományos, ózonos előkezelés nélkül is sikerült a 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet szerint meghatározott 150 mg/L-es KOI határérték alá csökkenteni, de az ózonos előkezelés hatására a KOI értékek minden esetben még tovább csökkentek. Az ózon tehát tovább csökkentette a szerves anyag tartalmat az irodalmi adatoknak megfelelően (Rice et al. 1981; Bablon et al. 1991), mivel az ózon és a bomlása során keletkező gyökök oxidálták a szerves anyagot.

A membrán szelektivitását és az eljárás hatékonyságát a visszatartással fejeztem ki, melyet meghatároztam a szerves anyag és a zavarosságot okozó anyagok visszatartására is (36. ábra).



36.ábra. Az AFC30 nanoszűrő membrán visszatartási értékei gyógyszeripari szennyvíz tisztítása során ($t=25^{\circ}\text{C}$, $p=4\text{ MPa}$, $q_v=8\text{ L/min}$)

Az ózonos előkezelés minden esetben tovább javította az AFC30 nanoszűrő membrán visszatartási értékeit. A legmagasabb visszatartást a legkisebb ózon dózissal kezelt szennyvíz esetében kaptam. Ez is azt bizonyítja, hogy itt érvényesült leginkább az ózon mikroflokkuláló hatása. A kialakult mikroflokkulomok egy másodlagos szűrőként működnek a membrán felszínén, a szerves és a kolloid anyagok jobb visszatartása érhető el.

A 37. ábrán az eredeti és a tisztított szennyvíz minta látható. Azt tapasztaltam, hogy a szennyvíz sárgás-barnás színét csökkentette az ózonos előkezelés Otte and Rosenthal (1979) tapasztaltainak megfelelően. Az eredeti szennyvíz barnás színe az ózonos előkezelés és az azt követő nanoszűrés hatására teljesen eltűnt.



37. ábra Az eredeti és a tisztított gyógyszeripari szennyvíz

A gyógyszeripari szennyvíz nanoszűrésének matematikai modellezése

A modellt a gyógyszeripari szennyvíz tisztítása során alkalmazott nanoszűrésre dolgoztam ki. A besűrítések során az ellenállás modellben a membrán két oldalán kialakuló ozmózisnyomás-különbség nem elhanyagolható (Tansel et al., 2009).

$$J = \frac{\Delta p_{TM} - \Delta \pi}{\eta \cdot R_T} \quad (24)$$

ahol $\Delta \pi$ – a membrán két oldalán lévő oldatok ozmózisnyomásának különbsége, és R_T – a besűrítés során fellépő összellenállás. A Van't Hoff törvény a 25. egyenlettel írható le

$$\pi = c \cdot R \cdot T \quad (25)$$

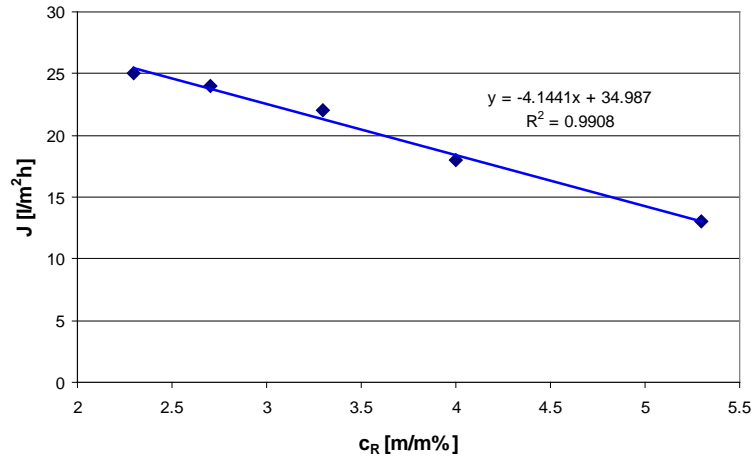
Az ozmózisnyomás különbség a membrán két oldalán lévő két oldat ozmózisnyomásának különbsége ($\pi_R - \pi_P$). Mivel a permeátum ionkoncentrációja (c_P) a kísérlet vizsgált tartományában két nagyságrenddel kisebb, mint a retentátum koncentrációja, elhanyagolhatónak tekintettem. Ennek figyelembe vételével a 24. egyenlet a következőképpen írható fel:

$$J = \frac{\Delta p_{TM} - c_R \cdot R \cdot T}{\eta \cdot R_T} \quad (26)$$

Az egyenletet átalakítva egy egyenes egyenletéhez jutunk.

$$J = \frac{\Delta p_{TM}}{\eta \cdot R_T} - \frac{R \cdot T}{\eta \cdot R_T} \cdot c_R \quad (27)$$

Feltételezem, hogy az összes ellenállás nem változik a folyamat során, így a 38. ábrán a szűrlet fluxusát ábrázoltam a sűrítmény koncentrációja függvényében.



38. ábra A fluxusok alakulása a gyógyszeripari szennyvíz nanoszűrése során

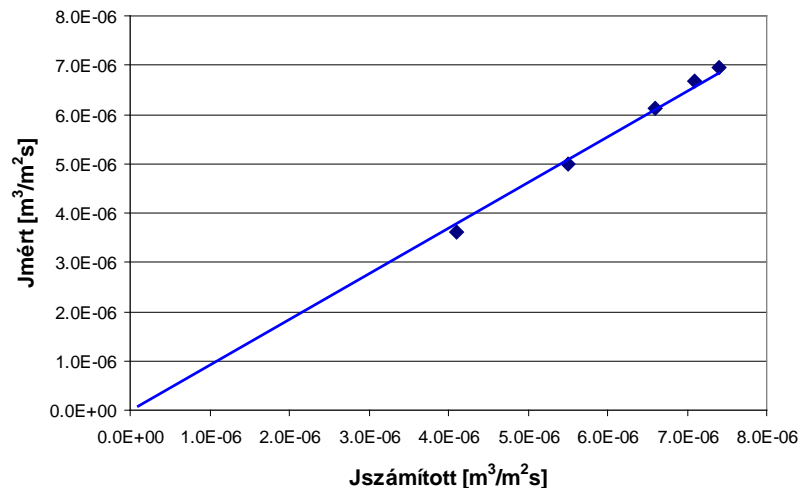
A fluxus és a retentátum koncentráció közötti összefüggés pontjaira egyenest illeszthetünk:

$$J = a - b \cdot c_R \quad (28)$$

ahol a pontokra illesztett egyenes tengelymetszete 'a' és iránytangense 'b'. Ezek segítségével az összes ellenállás értéke meghatározható, majd a 27. egyenletbe visszahelyettesítve a 42. ábrán ábrázolt $J_{\text{számított}}$ fluxus értékek is. A modell segítségével meghatározott fluxus értékeket az alábbi egyenlet alapján számítottam:

$$J_{\text{számított}} = \frac{\Delta p_{TM} - \Delta \pi_{\text{számított}}}{\eta \cdot R_T} \quad (29)$$

A 39. ábrán látható, hogy a van't Hoff modellből számított mért és számított fluxus értékek jól illeszkednek az egyenesre, ami mutatja, hogy a modell alkalmas a folyamat leírására, valamint az ipari méretű NF berendezés méretezésére és tervezésére.



39. ábra A gyógyszeripari szennyvíz mért illetve számított fluxusainak összehasonlítása

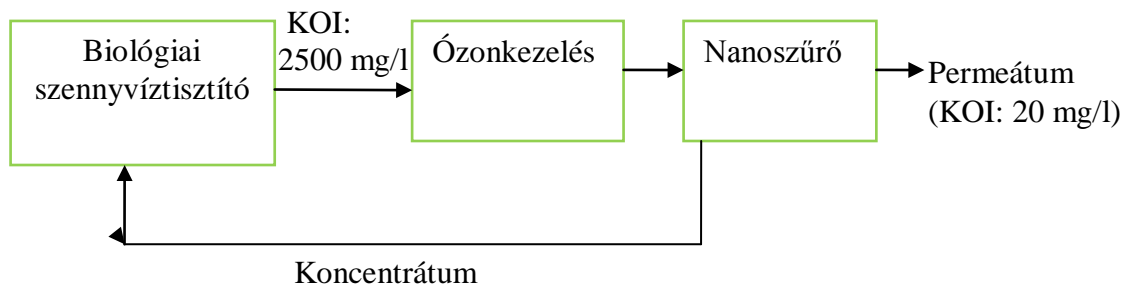
Költségbecslés

Kísérleteim alapján egy költségbecslést végeztem el a gyógyszeripari szennyvíz tisztítására, ahol a költségeket Ft/év dimenziókban határoztam meg. A költségbecsléshez a korábban bemutatott kísérleteim során kapott optimális paraméterekkel számolok mind az ózonos előkezelés, mind a nanoszűrés során. A méretezéshez szükséges paramétereket a 14. táblázatban foglaltam össze.

14.táblázat A szennyvíztisztító méretezéshez szükséges paraméterek

Paraméterek	Értékek
Betáplált szennyvíz [m³/nap]	240
Permeátum [m³/nap]	180
Koncentrációm [m³/nap]	60
Kinyerés [%]	75
Üzem működése [nap]	300

Az előkísérletek alapján a biológiai szennyvíztisztítóból jövő szennyvíz szűrésére egy rövid idejű ózonos kezelést követő nanoszűrés alkalmasnak ígérkezett a szükséges tisztítási feladat elvégzésére. A szennyvízzel végzett kísérletek eredményeinek ismeretében, illetve a kapott árajánlatok alapján az alkalmas technológia folyamatábráját a 40. ábrán mutatom be.



40. ábra A gyógyszeripari szennyvíz tisztítására alkalmas technológiai folyamatábra

A költségeket két fő részre bontottam: a beruházási költségekre és az üzemeltetési költségekre. Az összes költség, éves szinten a következő egyenlettel írható le.

$$\Sigma\ddot{O}K = \Sigma BK + \Sigma\ddot{U}K \quad (30)$$

ahol $\Sigma\ddot{O}K$ az összes költség [Ft/év],

ΣBK az összes beruházási költség [Ft/év],

$\Sigma\ddot{U}K$ az összes üzemeltetési költség [Ft/év].

A beruházási költség az összes alkalmazott berendezés (ózungenerátor, nanoszűrő berendezés és szerelvények) költségét tartalmazza. Tehát az összes beruházási költség a 31. egyenlet alapján alakul:

$$\Sigma BK = BK_M + BK_O \quad (31)$$

ahol : BK_M a membrán telepítési költsége

BK_O az ózungenerátor telepítési költsége

A beruházási költség általában egyszeri kiadás, de a vásárolt berendezések amortizációjával számolva térhetünk át a Ft/év dimenzióra.

- A beruházási költségek elsődleges része a membránmodul beszerzési költsége. A nanoszűrő berendezés beszerzési árát a szükséges membránfelület határozza meg. Ez a következőképpen számolható:

$$A_M = \frac{Y \cdot V_F}{J} \quad (32)$$

ahol: V_F – az üzem kapacitása [m^3 /nap]

Y – a kihozatal

J – a permeátum fluxusa [m^3/m^2 nap]

A_M – a szükséges membránfelület [m^2]

A berendezés négyzetméterenkénti ára ipari adatok alapján (Alfa Laval Kft.) 95000 Ft/ m^2 . Ebben az árban benne van a membránelemek, a szivattyú, a mérőműszerek, a

szerelvények és a szerelési anyagok ára. A membránok amortizációja 4 év, így tehát a beruházási költséget a 33. képlettel számítottam át Ft/év dimenzióra és a kapott értéket a 15. táblázatban mutatom be.

$$\Sigma BK_M = \dot{A}_M \cdot A_M \cdot \frac{1}{\Theta_M} \quad (33)$$

Ahol BK_M a membrán beruházási költsége [Ft/év]

\dot{A}_M a membrán egységára [Ft/m²]

A_M szükséges membránfelület [m²]

Θ_M a membrán amortizációja [év]

15.táblázat A membránszűrő berendezés beruházási költsége

A_M (m ²)	\dot{A}_M (Ft/m ²)	Θ_M (év)	BK_M (MFt/év)
82	95000	4	1,9475

- A második tételt, az ózonos előkezelés beruházási költségét az ózongenerátor teszi ki. Egy OCS-GSO20 típusú ózongenerátorra kaptam árajánlatot az Ecovíz Kft-től, melynek teljesítménye szabályozható 50 g/h ill. 5 g/h teljesítmény között. A berendezés költsége 12,25 M Ft. 5 év amortizációs idővel számolva ez 2,45 M Ft/év.

A berendezés működtetése során fellépő költségek a következők:

- Az üzemeltetési költség nagy részét a szivattyú energiaigénye ($\ddot{U}K_{SZ}$) teszi ki.

$$\ddot{U}K_{SZ} = E_{SZ} \cdot \tau \cdot E\dot{a}_v \quad (34)$$

ahol $\ddot{U}K_{SZ}$ a szivattyú üzemeltetési költsége [Ft/év]

E_{SZ} a szivattyú energiaigénye [kWh]

τ a működési idő [h/év]

$E\dot{a}_v$ a villamos energia egységára [Ft/kWh]

A szivattyú energiaigénye a transzmembrán nyomáskülönbség függvénye. 40 bar nyomás eléréséhez 2 kWh energia szükséges. Az energia költség 48,2 Ft/kW a 2011.12.02-i adatok alapján.(www.edfdemasz.hu). 2400 h/év munkaidővel számolva az üzemeltetési költség 231360 Ft/év.

- A másik összetevő az ózongenerátor energiaszükséglete.

$$\ddot{U}K_O = E_O \cdot \tau \cdot E\dot{a}_v \quad (35)$$

Ahol $\ddot{U}K_O$ az ózongenerátor üzemeltetési költsége [Ft/év]

E_O az ózongenerátor energiaigénye [kWh]

τ a működési idő [h/év]

E_v a villamos energia egységára [Ft/kWh]

A gyártó által megadott adatok szerint az ózongenerátor energiaigénye 2,5 kWh. A működési idő 2400 h/év, a villamos energia ára 48,2 Ft/kWh. Az ózongenerátor energiaszükséglete 289200 Ft/év.

- A membránok tisztításáról az eltömődés miatt gondoskodni kell. A napi tisztító oldat fogyasztása a tisztításhoz 25 l/nap/modul, azaz 100 liter a 4 modulra. A kémiai tisztító oldat ára 700 Ft/l, melyből 0,1%-os oldatot készítve a napi tisztítás költsége: 70 Ft/nap, az éves költsége pedig 21000 Ft/év.
- A koncentrátum kezelése is fontos probléma. Mivel a membránszűrést egy biológiai szennyvíztisztítóhoz kapcsolva terveztem, ezért hulladékként keletkező koncentrátumot vissza tudjuk vezetni a biológiai szennyvíztisztítóba. Így ennek kezelése plusz költséget nem jelent.

A 16. táblázatban foglaltam össze a gyógyszeripari szennyvíz tisztítása során felmerülő költségeket.

16. táblázat A szennyvíztisztítás költségei

Költségek	Ózonkezelés + nanoszűrés
BK_M [Ft/év]	1947500
BK_O [Ft/év]	2450000
ΣBK [Ft/év]	4397500
$\ddot{U}K_{SZ}$ [Ft/év]	231360
$\ddot{U}K_O$ [Ft/év]	289200
$\ddot{U}K_T$ [Ft/év]	21000
$\Sigma \ddot{U}K$ [Ft/év]	541560
$\Sigma \ddot{O}K$ [Ft/év]	4939060

Tehát 240 m³/nap mennyiségű szennyvíz tisztításának összköltsége a beruházási és üzemeltetési költségeket is beleszámolva 4939060 Ft/év, melyből a legnagyobb költségvonzata a beruházási költségnek van.

6.2.2 Húsipari szennyvízzel végzett kísérletek

A húsipari szennyvízzel való munkám célja volt vizsgálni az ózonozás és membránszűrés együttes alkalmazhatóságát a húsipari szennyvizek tisztítására. A húsipari szennyvíz tisztításához az irodalmi értékeknek is megfelelő 5 kDA vágási értékű két különböző anyagú membránt választottam (Bohdziewicz et al., 2003; Jönsson & Tragardh, 1990) és vizsgáltam a különböző ideg, különböző térfogatáramokon történő ózonkezelés hatását az ultraszűrésre (17. táblázat). Arra kerestem a választ, hogy az ózonozással kombinált ultraszűréssel, csökkenthető-e a húsipari szennyvizek által jelentett magas szerves anyagterhelés, valamint vizsgáltam, hogy az ózonozás hogyan hat a további szűrhetőségre, visszatartásra és a fluxusra.

17. táblázat Húsipari szennyvízzel végzett kísérletek műveleti paraméterei

Ózonkezelés paraméterei		Membránszűrés paraméterei		
t (min)	q _v (L/min)	Membrán	T (°C)	p (MPa)
0	0	RC	25	0,45
		PES		
5	1	RC		
		PES		
10	1	RC		
		PES		
20	1	RC		
		PES		
5	3	RC		
		PES		
10	3	RC		
		PES		
20	3	RC		
		PES		

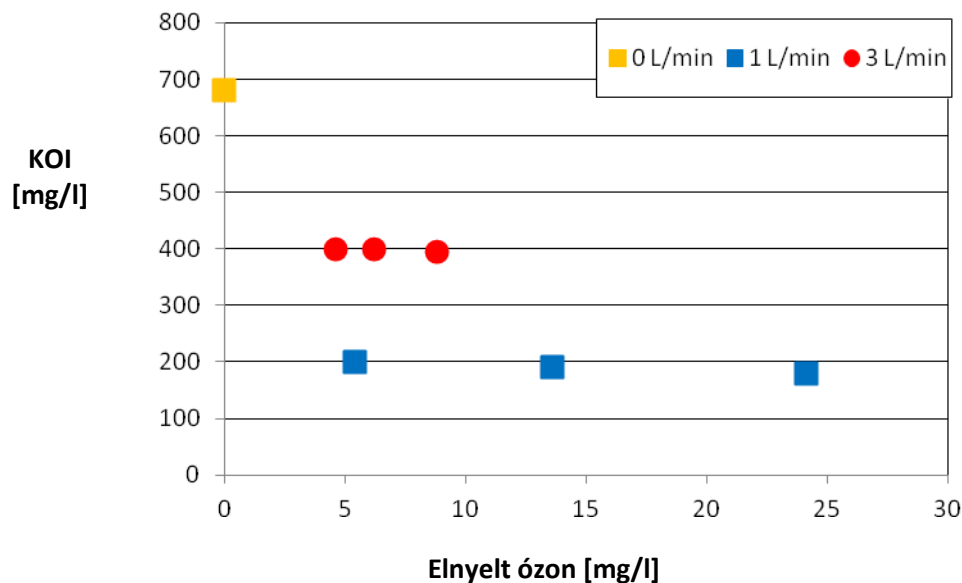
A mintákat 5, 10 és 20 percig kezeltem ózonnal 1 és 3 l/min térfogatáramon. A szennyvíz által elnyelt ózon mennyiségét a Kísérleti anyagok és eszközök című fejezet 5. táblázatában foglaltam össze. Az ózonkezelést követően ultraszűrő membránnal szűrtem a szennyvizet, hogy eltávolítsam a kolloid- és szerves anyagokat. Az eljárás

hatékonyságának meghatározásához mértem a permeátum fluxusát, a membrán visszatartását valamint a szennyvíz KOI értékét és zavarosságát.

Az ózonkezelés hatása a húsipari szennyvíz KOI értékére

Először önmagában az ózonos előkezelés hatását vizsgáltam meg a szennyvíz KOI értékének csökkentésére, ezen értékeket ábrázoltam a 41. ábrán az elnyelt ózon mennyiségének függvényében. Céлом az volt, hogy a szennyvíz szerves anyag tartalmát a környezetvédelmi szabályoknak megfelelően a felszíni vízbe engedhetőség határértéke, 150 mg/l alá csökkentssem. Azt tapasztaltam, hogy önmagában az ózonozás nem tudta határérték alá csökkenteni a KOI-t, de az eredeti szennyvíz KOI értékét magasabb térfogatáramon kb. a felére, míg alacsonyabb térfogatáramon kb. harmadára csökkentette. Az eredmények azt mutatják, hogy az elnyelt ózon mennyiségének és az ózonnal történő kezelés idejének kisebb hatása van a KOI csökkentésére, mint a buborékoltatott gáz térfogatáramának. Ezt bizonyítja az, hogy az alacsonyabb térfogatáram nagyobb KOI csökkenést okoz közel ugyanakkora ózon dózis esetén is.

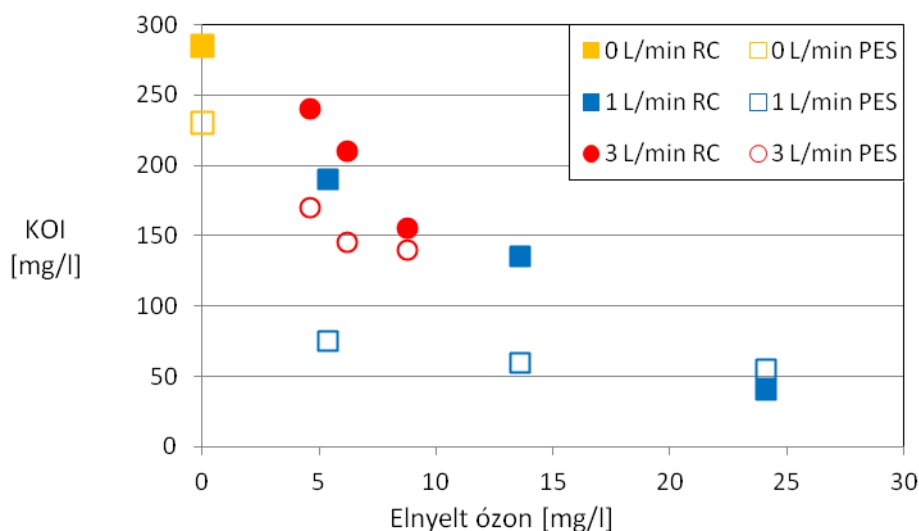
A kisebb térfogatáramoknál mérhető nagyobb hatékonyság azzal magyarázható, hogy nagyobb a tartózkodási idő a reaktorban, több ideje van a szennyező anyagokkal érintkezni, reagálni, míg a nagyobb gázáramok esetén az ózon gyorsan kibuborékol a reaktorból. A kezelés során amellet, hogy az ózon közvetlenül reakcióba lép a szennyező anyaggal, a bomlásban képződő nagyon reakcióképes gyököknek is jelentős szerepük van, amelyet számos publikáció is bizonyít (Gurol & Singer, 1982; Yurteri & Gurol, 1988; Nadezhdin, 1988). Az ózon bomlásával $-OH$, $-HO_2$, $-O_3^-$ gyököket produkál (Dombi, 2006), melyek nagyon reakció képesek. Ezek a gyökök aztán reakcióba tudnak lépni a lebontandó szennyezővel valamint a reaktorban található oldott oxigénnel (mivel az ózont tiszta oxigénből állítottuk elő), így megnövelve az oxidáció hatékonyságát. Ezzel magyarázható a 41. ábrán látható nagy KOI csökkenés.



41. ábra Az ózonnal kezelt húsipari szennyvíz KOI értékei

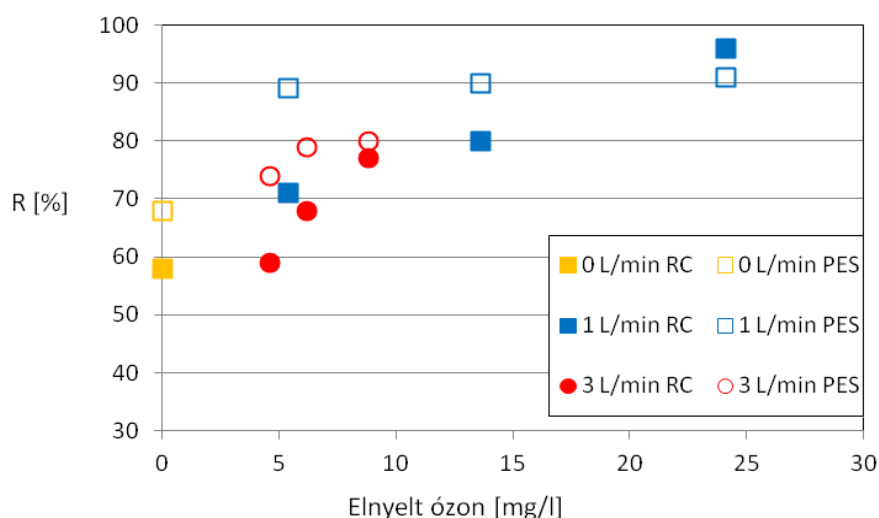
Az ultraszűrés hatása a húsipari szennyvíz KOI értékére

Két különböző anyagú ultraszűrő membránt vizsgáltam a kísérleteim során: egy regenerált cellulóz (RC) és egy poliéterszulfon (PES) membránt. Azt tapasztaltam, hogy önmagában egyik ultraszűrő membrán sem tudta a szennyvíz KOI értékét határérték alá csökkenteni. Ezt csak a 10 perces vagy annál hosszabb ideig tartó ózonkezelést követő ultraszűréssel sikerült elérni (42. ábra).



42. ábra A KOI értékek a húsipari szennyvíz ultraszűrés során ($t=25^{\circ}\text{C}$, $p=0,45\text{ MPa}$)

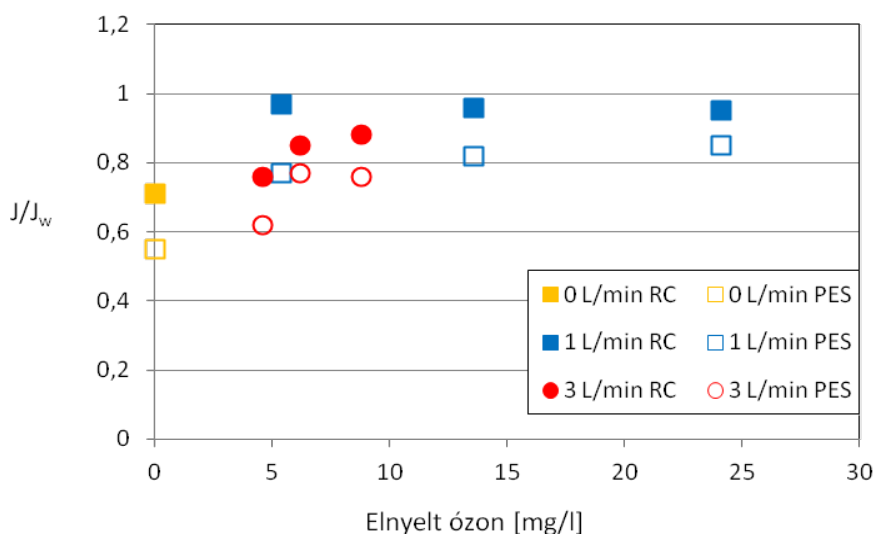
Összehasonlítva az ultraszűrő membránok visszatartási értékeit KOI-ra (43. ábra), azt tapasztaltam, hogy az ózonos előkezelés hatására mindkét membrán esetében javult az értéke és az elnyelt ózon mennyiségének növelésével tovább nőtt a szerves anyagok eltávolításának hatékonysága. Ez különösen az RC membrán esetében figyelhető meg, ahol a szerves anyag eltávolítás egyenesen arányos az ózon mennyiségével.



43. ábra: Visszatartások alakulása a húsipari szennyvíz ultraszűrése során ($t=25^{\circ}\text{C}$, $p=0,45\text{ MPa}$)

Az ózonkezelés hatása a membránszűrés fluxusára

A 44. ábrán hasonlítottam össze a relatív fluxus értékeit (a mérés során mért átlag fluxus viszonyítva a tiszta víz fluxusához) ultraszűrés során a különböző ózonos előkezelésekkel és a nélkül.



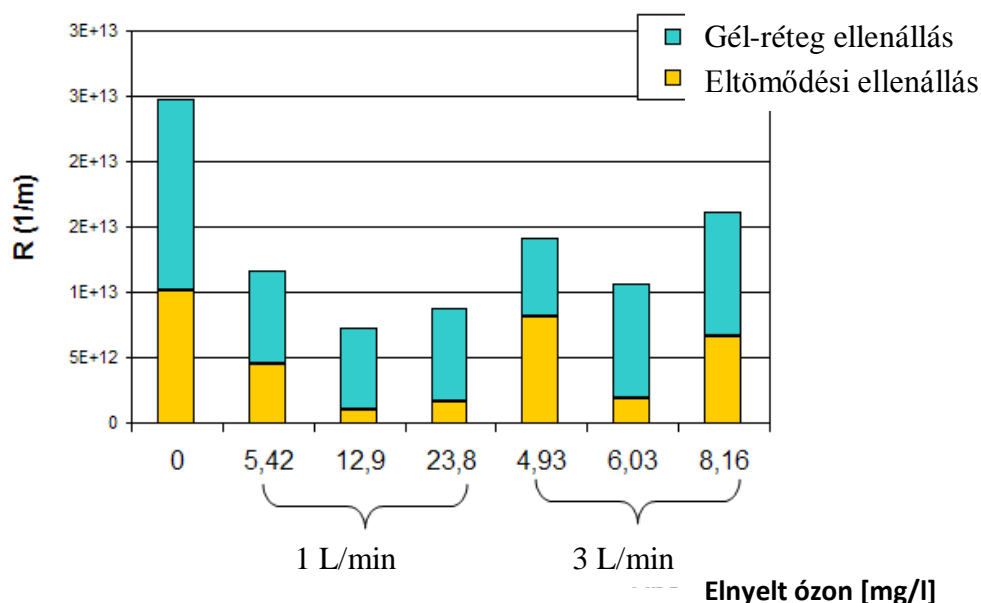
44. ábra A relatív fluxus változása az ózonkezelés hatására a húsipari szennyvíz ultraszűrése során ($t=25^{\circ}\text{C}$, $p=0,45\text{ MPa}$)

Az eredmények alapján elmondható, hogy az ózonos előkezelés mindegyik esetben növelte a fluxus értékeket, azonban az ózon dózisa nem volt jelentős hatása fluxusra.

Összegezve az eredményeket megállapítottam, hogy a húsipari szennyvíz szűrése során a PES membrán alkalmasabb az ózonnal való kombinálásra. Ezzel a kombinációval sikerült jobban lecsökkenteni a KOI értékét és nagyobb visszatartási értékeket elérni, miközben a szűrés fluxusa kis mértékben javult is. Az irodalmi adatok alapján is alkalmasabb a PES membrán alkalmazása az ózonkezelés során, mivel a RC anyagú membránok a hosszan tartó ózonkezelés során akár sérülhetnek (Moulin et al. 1991). Ezen okok miatt további munkám során a PES membránt vizsgáltam részletesebben.

Az eltömődési ellenállás alakulása az ózonkezelés után

A fluxus csökkenését az eljárás során a membrán pórusaiban kialakuló eltömődési ellenállás és a membrán felszínén kialakuló gél-réteg ellenállás okozhatja. A PES membrán eltömődési és gél-réteg ellenállás értékeit ábrázoltam a 45. ábrán.



45. ábra Az ellenállás értékek alakulása a húsipari szennyvíz ultraszűrése során
($t=25^{\circ}\text{C}$, $p=0,45\text{ MPa}$)

A mérési eredmények azt mutatják, hogy az ózonkezelés csökkentette mind az eltömődési, mind a gél-réteg ellenállást. Az alacsonyabb térfogatáram nagyobb mértékű, de nem szignifikáns mértékű csökkenést okozott az eltömődési ellenállás értékekben. Ez megerősíti azt a feltevést, hogy az ózonnak van egy mikroflokkuláló hatása, amelynek következtében a nagyobb méretű flokkulálódott részecskék nem tudnak bejutni a membrán pórusaiba, ezáltal eredményezve a csökkenést az eltömődési ellenállás értékekben. Ezzel

párhuzamosan a gél-réteg ellenállás értékei szintén csökkentek, amelyet azzal lehet magyarázni, hogy a nagyobb méretű részecskék kevésbé tömör gél-réteget alakítottak ki a membrán felszínén, amely így könnyebben átjárható a folyadék számára. Ez egy jelentős a gyakorlatban is használható eredmény lehet a membrántechnika számára, mivel az eltömődési ellenállás lecsökkentésével a membrán élettartamát lehet megnövelni.

Regressziós összefüggések

Az adatok elemzését ANOVA statisztikai programmal vizsgáltam, hogy megtudjam az ózonkezelés idejének és az áramlási sebességnek és a hatását. A következő jellemzők vizsgálatát tűztem ki célul: KOI visszatartása, a 2 sűrítési arányhoz tartozó szűrletfluxus értékek és az eltömődési ellenállás. A kísérletsorozat eredményeinek kiértékelését a Statistica 10 programmal végeztem. Variancia analízist végeztem ANOVA-val, hogy meghatározzam az ózonos előkezelés hatását a PES membránnal történő szűrés jellemzőire. A modellek felállításához az egyes beállított környezeti paraméterekhez hozzá kellett rendelni a szűrletfluxus, eltömődés és a visszatartások értékeit, amelyeket a 18. táblázatban foglaltam össze.

18. Táblázat A húsipari szennyvízzel végzett kísérletek mérési paraméterei és a hozzájuk tartozó mért jellemzők

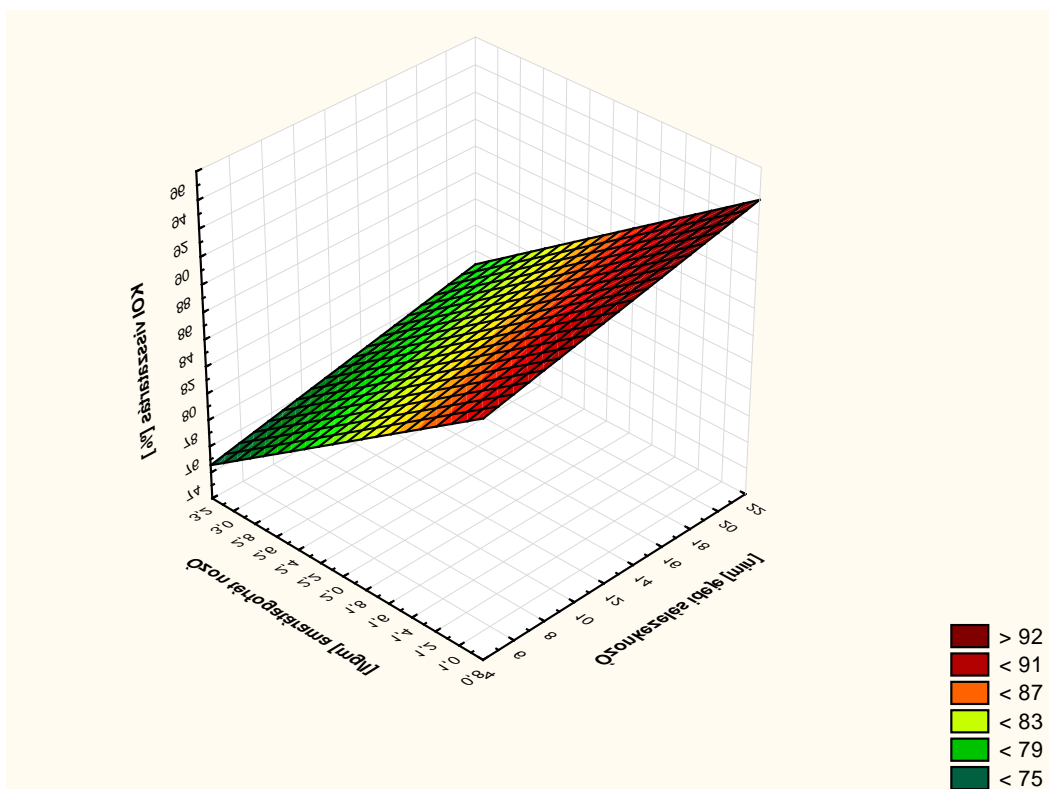
Kísérlet száma	Mérési paraméterek		Mért jellemzők		
	Ózonkezelés ideje (min)	Ózon térfogatáram (L/min)	KOI visszatartása (%)	Szűrlet fluxus (L/m ² h)	Eltömődési ellenállás (m ⁻¹)
1	0	0	68	0,55	1,1E+13
2	5	1	89	0,77	4E+12
3	10	1	90	0,82	2,5E+12
4	20	1	91	0,85	3E+12
5	5	3	74	0,62	8E+12
6	10	3	79	0,77	3E+12
7	20	3	80	0,76	7E+12

A varianciaanalízis eredményeit a 19. táblázatban foglaltam össze. A p érték segítségével eldönthető, melyik együtthatónak van szignifikáns hatása. Minél kisebb az értéke, annál jelentősebb a hatás. Az interakciós hatások nem minden esetben bizonyultak jelentősnek ($p > 0,05$).

19. Táblázat A varianciaanalízis eredménye

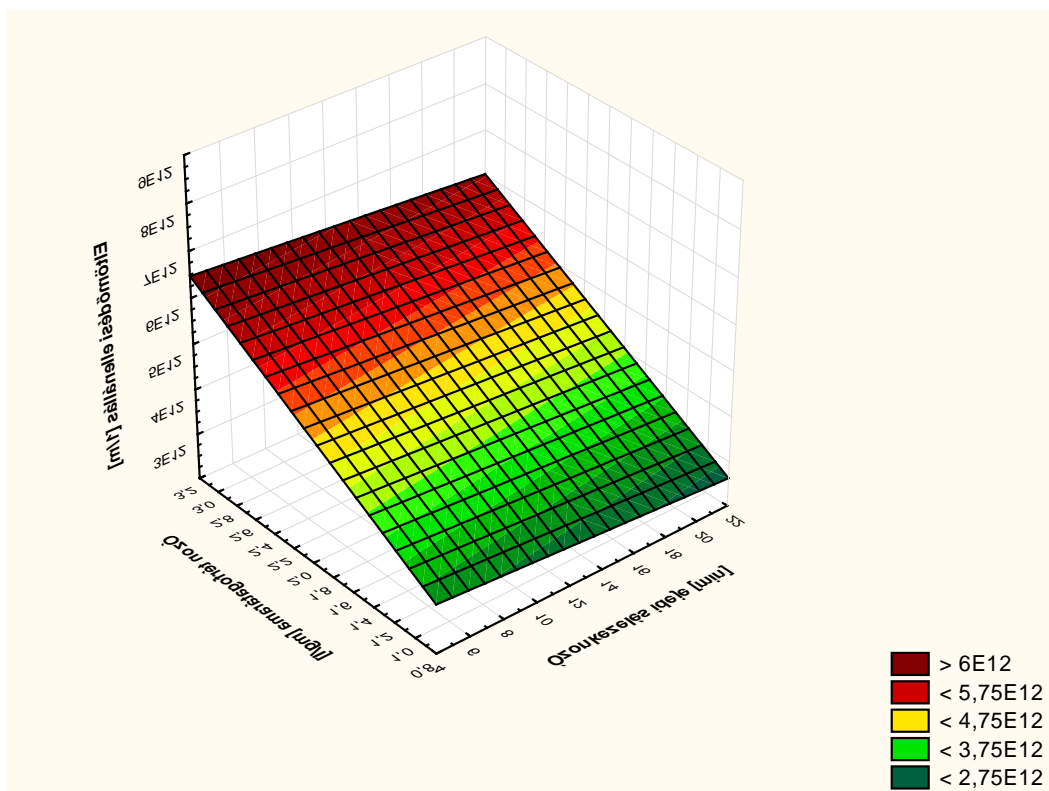
Jellemzők	Faktor			
	Ózonkezelés ideje		Ózon térfogatárama	
	F	p	F	p
KOI visszatartás	0,111	0,898	40,26	0,003*
Relatív fluxus	1,341	0,382	3,235	0,146
Eltömődési ellenállás	1,031	0,456	7,176	0,049*

Az értékeket vizsgálva megállapítható, hogy az ózon térfogatáramának volt a legnagyobb hatása mind a három paraméter esetében, de szignifikáns hatása a visszatartásra és az eltömődési ellenállásra volt. A modell helyességének ellenőrzésére szintén statisztikai vizsgálatokat végeztem el. Az ANOVA alkalmazásához szükséges feltételek az adatok normális eloszlása és a szórások egyezése. Ezen feltételek közül a normális eloszlásra vonatkozó feltételek ellenőrzését Shapiro-Wilk teszttel, a szórások egyezésére vonatkozó feltételt pedig a Cochran teszttel végeztem. A Shapiro-Wilk tesztek eredményei megmutatták, hogy az adatok normál eloszlásúak, az értékeik szignifikánsan nem különböznek a normális eloszlástól, így az ANOVA alkalmazásának első feltétele teljesült. A második feltételnek, a szórások homogenitásának teljesülését a Cochran teszttel vizsgáltam. A p szint értéke egy esetben sem haladta meg a 0,05 értéket, tehát minden esetben teljesül a szórások homogenitása, így az ANOVA hatékonyan használható az eredmények értékeléséhez.



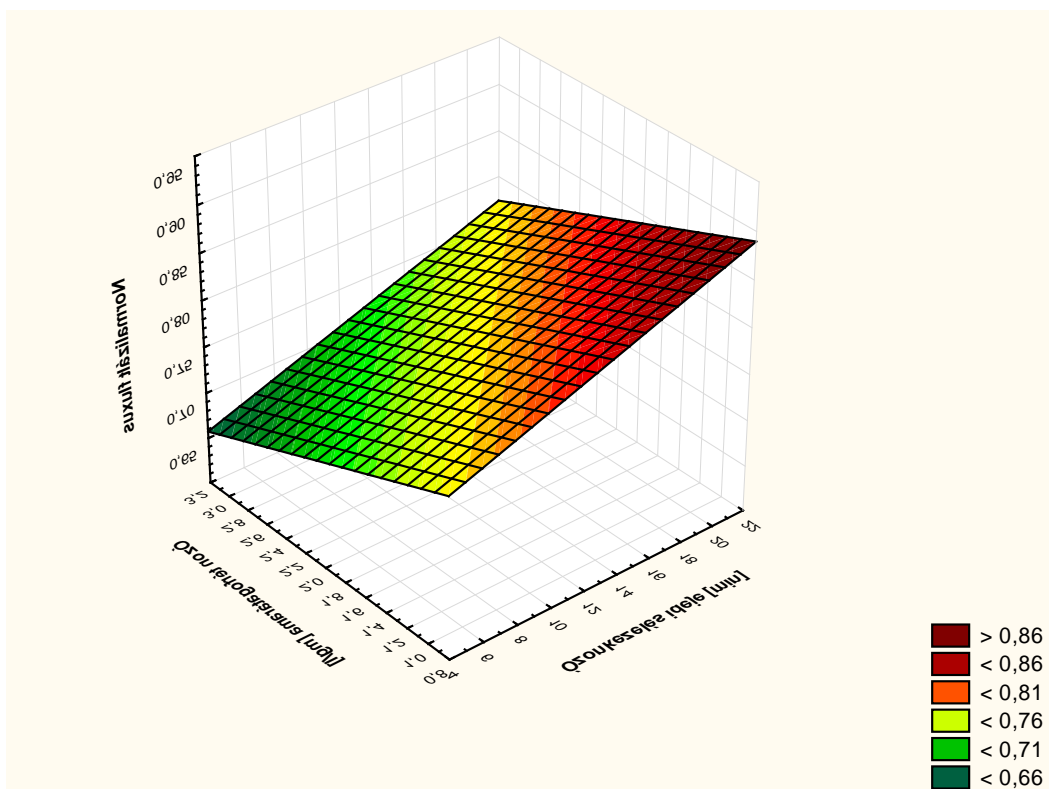
46. ábra Az ózonkezelés idejének és térfogatáramának hatása a KOI visszatartására PES ultraszűrő membránon történő szűrése során

A 46. ábrán az ózonkezelés idejének és az ózon térfogatáramának együttes hatása látható a membrán KOI visszatartására. Az ózon térfogatáramának hatása szignifikánsnak bizonyult ($p < 0,05$) a statisztikai vizsgálat szerint. A KOI visszatartása 68-91 % között változott. Az ózon térfogatáramát csökkentve a visszatartás értéke nőtt. Ennek oka, hogy az ózon kisebb térfogatáramnál fejti ki mikroflokkuláló hatását, melynek hatására lazább gélréteg alakul ki. Ez a visszatartási értékek javulását eredményezi. A legmagasabb visszatartás értéket a legalacsonyabb térfogatáramon és a leghosszabb ideig tartó ózonkezeléssel tapasztaltam.



47. ábra Az ózonkezelés idejének és térfogatáramának hatása az eltömődési ellenállásra PES ultraszűrő membránon történő szűrés során

Vizsgáltam azt is hogyan befolyásolja az ózonkezelés ideje és térfogatárama a membrán pórusaiban létrejövő eltömődést. A térfogatáram szignifikáns hatással van a PES membrán eltömődésének csökkentésében, viszont az idő növelése nem okoz különösebb javulást (47. ábra). Az ózon térfogatáramának 3-1 l/min-re való csökkentése 75 %-os csökkenést idézett elő. Tehát alacsonyabb gázáramlási sebességnél az ózon a mikroflukkuláló hatását jobban ki tudja fejteni, ami azt jelenti, hogy pórusos eltömődés csökken, így a fluxus növekedni fog. A 48. ábrán látható fluxus változás eredményei is ezt bizonyítják.



48. ábra Az ózonkezelés idejének és térfogatáramának hatása a normalizált fluxusra PES ultraszűrő membránon történő szűrése során

A normalizált fluxus értékekre sem az ózonkezelés térfogatáramának, sem a kezelési időtartamának nem volt szignifikáns hatása. Azonban az ózon térfogatáramát csökkentve és a kezelési időt növelve nőtt a fluxus. A maximális fluxus értéket a legalacsonyabb térfogatáramon és a legmagasabb kezelési idővel értem el (48. ábra).

6.3 Olajipari szennyvíz tisztítása kombinált technológiával

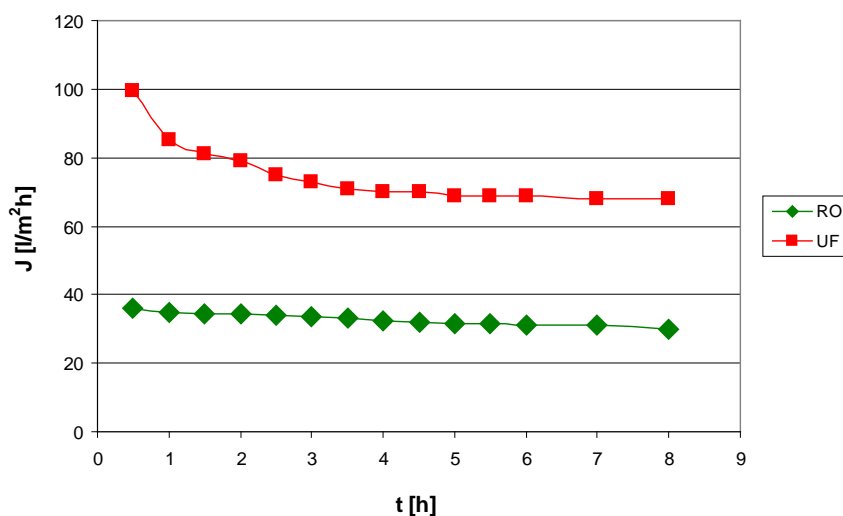
Egy Montanai olajfúró toronyból származó szennyvíz tisztításának lehetőségét vizsgáltam kombinált membránrendszer alkalmazásával. Tipikusan magas kolloid és oldott anyag tartalom, valamint magas sótartalom jellemzi, ezért hatékony előkezelésre van, szükség mielőtt a membránszűrő berendezésre engedjük a szennyvizet. Ezért célom volt olyan kombinált technológiát kialakítani, mellyel határérték alá csökkenthető a szennyvíz sótartalma és KOI értéke úgy, hogy az alkalmazott membránok élettartamát növeljem és hatékonyságukat javítsam.

Ehhez létrehoztunk az Anyagok és módszerek fejezetben a 19. ábrán bemutatott MDU mobil berendezést, amely környezetbarát és költséghatékony technológiákat tartalmaz. A berendezésben a különböző fizikai és kémiai előkezeléseket kapcsoltam össze egy

kombinált membránrendszerrel és vizsgáltam annak tisztítási hatékonyságát valamint az előkezelések hatását a membránszűrés hatékonyságára.

6.3.1 Az előkezelések hatékonyságának vizsgálata

A reverz oszmózis membrán érzékenysége miatt vizsgálni kellett az MDU-ban alkalmazott előkezelések hatékonyságát. A tisztítási eljárás során mértem a fluxust, melyből meg lehet állapítani mennyire volt hatékony az alkalmazott előkezelés. Az alkalmazott előkezelések hatékonynak bizonyultak, amit bizonyított az is, hogy az RO membrán fluxusa csak minimális mértékben csökkent az idővel (49. ábra).



49. ábra Az olajipari szennyvíz tisztítása során a fluxusok változása a szűrési idő függvényében (UF: $p=0,2$ MPa, $t=25$ °C, RO: $p=1,5$ MPa, $t=25$ °C)

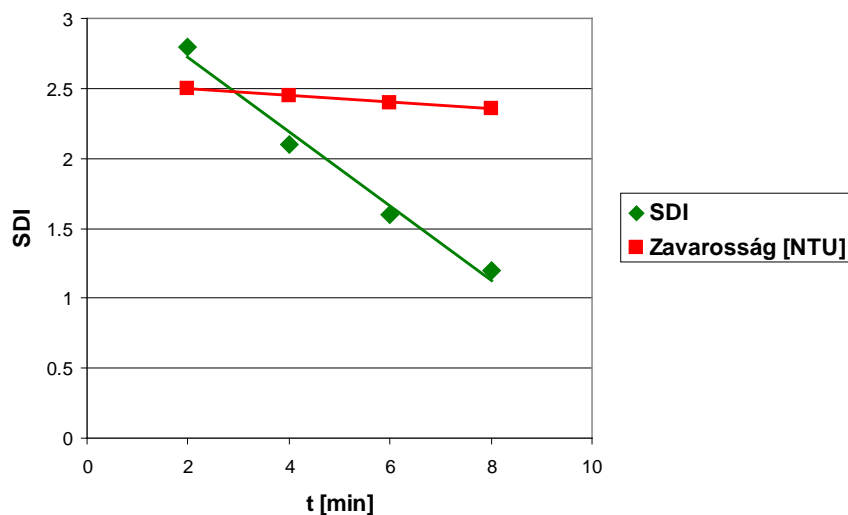
A mérések során mind az RO, mind az UF membrán esetében az idő előrehaladtával a fluxus értékek csökkennek az eltömődés miatt, majd állandósulnak. A mérés folyamata 8 órán át tartott, mely alatt az UF membrán fluxusa nagyobb mértékben, 30%-al, az RO membrán fluxusa mindössze 15%-al csökkent. Tehát az RO membrán csak kis mértékben tömődött el, ami bizonyítja, hogy sikeresek voltak az alkalmazott előkezelések. A membránokra (gyártó által megadott) alkalmazható nyomástartományon belül a megfelelő nyomás kiválasztását előzetes fluxus mérések alapján végeztem.

A 20. táblázatban foglaltam össze a különböző kezelések után mért zavarosság és KOI értékeket.

20. táblázat A szennyvíztisztítás különböző pontjain vett minták
zavarosság és KOI értékei

	Nyers szennyvíz	Elektro-koagulálás után	UF permeátum	RO permeátum
Zavarosság [NTU]	225	16,3	2,5	0,4
KOI [mg/L]	320	80	60	0

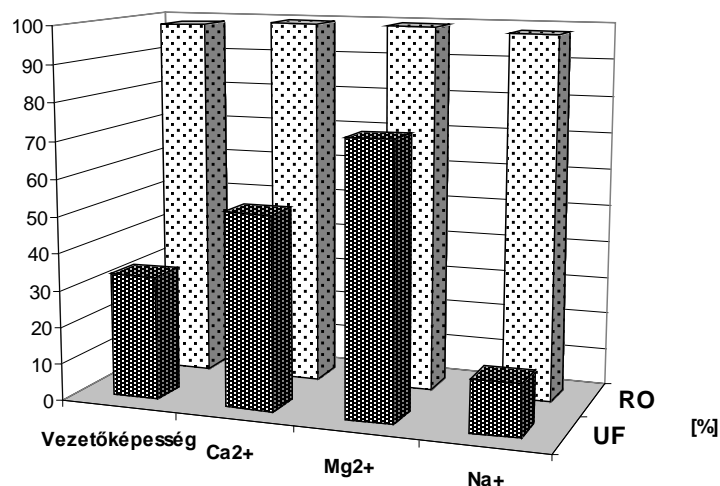
A zavarosság 225 NTU volt a nyers vízben, amely azt mutatja, hogy magas kolloid és lebegőanyag tartalmú volt az eredeti szennyvíz, amely könnyen eltömheti a membránt. Az elektrokoagulálás után azonban a zavarosság értékét sikerült lecsökkenteni 16,3 NTU-ra, amely már nem okozott jelentős mértékű eltömődést az UF membránon. Ezt bizonyítják a 50. ábrán bemutatott fluxus adatok is. A KOI értéke az eredeti szennyvízben 320 mg/l volt, amelyet az elektrokoagulációval szintén sikerült lecsökkenteni 75%-al 80 mg/l-re, majd a kombinált membránrendszer (UF+RO) alkalmazásával végül sikerült nullára csökkenteni. Az iszap sűrűségi mutató (SDI) mérési adata nélkülözhetetlen az RO-előkezelés tervezéséhez és alapja az RO-rendszerek üzemeltetésének, ezért az előkezeléseket követően az UF permátumban meghatároztam az SDI értékét a 19. képlet alapján. Ha az SDI értéke 3 alatt van, akkor a kolloidális eltömődés a membránon minimális (Stergios and Anastasios, 2002). Az 50. ábrán látható, hogy az ultraszűrő membrán permeátumában az SDI értéke már az ajánlott érték, azaz 3 alatt volt és a zavarosság értéke is 2,5 NTU-ra csökkent. Az is megfigyelhető, hogy idő előrehaladtával a zavarosság nem változott jelentősen, azonban az SDI értéke tovább csökkent 2,8-ról 1,5-re. Tehát az irodalmi adatoknak is megfelelően megállapítható, hogy az SDI méréssel sokkal hatékonyabban lehet követni az eltömődést okozó kolloid anyagok mennyiségének változását, mint a zavarossággal, tehát ez egy alkalmas és érzékeny módszer a membránok eltömődésének kimutatására. Sikerült eltávolítani a kolloid részecskék nagy részét, tehát megóvni a membránt a kolloid elszennyeződéstől, ezáltal javítva az RO berendezés teljesítményét, és növelve élettartamát. Tehát az MDU-ban alkalmazott előkezelések sikeresnek mondhatók.



50. ábra Az előkezelt víz SDI és zavarosság értékei az idő függvényében
($p=0,2$ MPa, $t=25$ °C)

6.3.2 A kombinált membránrendszer hatékonysága

A kombinált membrán rendszer hatékonyságát az ionok visszatartásával fejeztem ki (51. ábra). Mértem a vezetőképességet, a kalcium-, a magnézium- és a nátrium- ionok mennyiségét a nyers vízben és a kezelt vízben is. A magasabb visszatartást a RO membrán mutatatta, amely a kétértékű ionokat 99% feletti értékben tartotta vissza, de a nátrium iont is 97%-ban tartotta vissza.



51. ábra Az UF és RO membránok ionvisszatartása az olajipari szennyvíz tisztítása során

Mivel célom az volt, hogy mezőgazdasági öntözésre alkalmas legyen a tisztított szennyvíz, ezért szükséges volt követni a nátrium adszorpciós arány (SAR- Sodium adsorption ratio) értékének alakulását. Az öntözővíz kation összetétele akkor kedvező, ha kevés Na-iont tartalmaz. A víz szikesítő hatása szempontjából azonban nem a Na-ionok abszolút mennyisége, hanem a többi kationhoz viszonyított részaránya a döntő. Leggyakrabban a várható szikesítő hatást a SAR fejezi ki (Richards, 1954):

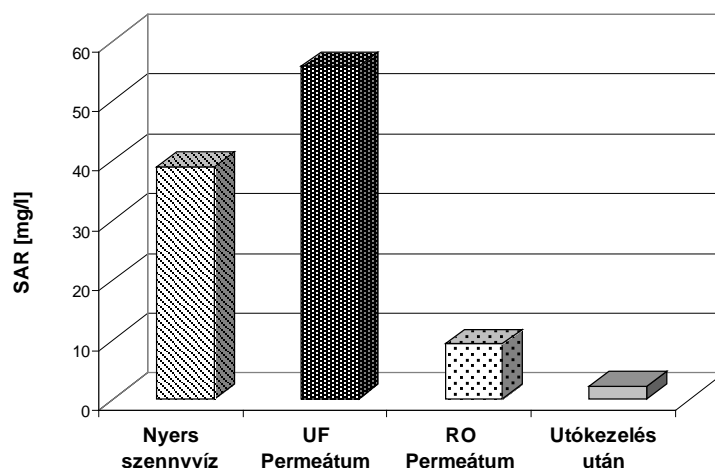
$$SAR = Na^+ / \left[\left(Ca^{2+} + Mg^{2+} \right) / 2 \right]^{0.5} \quad (36)$$

Az 52. ábrán foglaltam össze a SAR értékének alakulását a különböző technológiák során. A SAR koncentrációja az eredeti szennyvízben 43 meq/L volt. Az UF permeátumában a SAR értéke növekedett az eredetihez képest. A SAR a nátrium ionok kalcium és magnézium ionokhoz viszonyított arányát mutatja meg (Xu et al., 2008). Mivel UF membrán a nátrium ionokat csak kis mértékben tartotta vissza (mindössze 14% volt a nátrium ionok eltávolításának hatékonysága) és ehhez képest a kétértékű ionokat nagyobb mértékben, ezért nőtt a SAR. Mivel az RO membrán már 97%-ban tartotta vissza a nátrium ionokat a SAR értéke lecsökkent 9-re. Általában a növények a 8-18 közötti SAR értéket tolerálják öntözéskor, azonban az érzékenyebb növények esetében 4-re kell csökkenteni a SAR-t (21. táblázat).

21. táblázat A növények só toleranciája (Hongting et al., 2008)

Tolerancia szint	SAR értéke az öntöző vízben	Növények
Nagyon érzékeny	2-4	Gyümölcsök, dió, citrus félék
Érzékeny	4-18	Bab
Közepesen toleráns	18-46	Lóhere, zab, rizs
Toleráns	46-102	Búza, árpa, paradicsom, cukorrépa, kukorica

Mivel az RO membrán a szennyvíz vezetőképességét 99%-al lecsökkentette kalciumforrásra volt szükség a SAR további csökkentéséhez, melyhez dolomitot használtam. Az RO permeátumát egy dolomitot tartalmazó tartályba vezetve sikerült a SAR értékét 2,15-re lecsökkenteni.



52. ábra SAR alakulása az olajipari szennyvíz tisztításának különböző szakaszaiban

6.3.3 Tisztított víz minősége

Az MDU használatával sikerült elérni az öntözéshez szükséges vízminőséget. A 22. táblázatban foglaltam össze az RO permeátum és az utókezelést követően a víz minőségi paramétereit. A tisztítást követően a víz minősége megfelelt mind az ivóvíz (500 mg/l TDS), mind az öntözéshez szükséges (1000 mg/l TDS) határértéknek (Xu et al., 2008). A tesztelt membránok alkalmasak voltak a megfelelő vezetőképesség eléréséhez (0,12 $\mu\text{S}/\text{cm}$). A vezetőképesség nőtt az utókezelést követően, mivel a dolomitból kalcium és magnézium ionok kerültek a vízbe. Így a SAR értéke is lecsökkent annyira, hogy akár érzékeny növények öntözésére is alkalmas legyen a tisztított szennyvíz. A KOI értékét is sikerült nullára, azaz határérték alá lecsökkenteni.

22. táblázat A tisztított víz minőségi paramétereit

Paraméterek	RO permeátum	Utókezelést követően
pH	6.2	7.64
Vezetőképesség, $\mu\text{S}/\text{cm}$	0.12	0.59
TDS, mg/L	58.3	300
Ca^{2+} , mg/L	0.416	18.8
Mg^{2+} , mg/L	0.4	0.535
Na^{+} , mg/L	34.3	34.3
SAR, $\text{mgeq}^{0.5}$	9.22	2.15
Fe, mg/L	0	0
Mn, mg/L	0	0
Cl^{-} , mg/L	80	80
F^{-} , mg/L	0.04	0.25
CaCO_3 , mg/L	2.69	49.2
Turbidity, NTU	0.43	0.66
KOI, mg/L	0	0

A 53. ábrán látható az eredeti és a tisztított szennyvíz közötti különbség. Megfigyelhető, hogy az eredeti szennyvíz sárgás színű volt, a tetején olajréteg rakódott ki. A tisztított szennyvíznél a sárgás szín és az olaj is eltűnt.



53. ábra Az eredeti és a tisztított olajipari szennyvíz

6.3.4 Költségbecslés

Kísérleteim bizonyították, hogy az MDU alkalmas arra, hogy megtisztítsuk az olajipari szennyvizet az előírt határértékek alá. A berendezés költségeit a 23. táblázatban foglaltam össze. A költségeket $\$/\text{m}^3$ egységben adtam meg, mivel a költségbecslést az USA-ban végeztem.

23. táblázat Az olajipari szennyvíz tisztításának költségei

Paraméterek	Értékek	
Betáplált szennyvíz [m^3/nap]	318	
Permeátum [m^3/nap]	239	
Koncentrátum [m^3/nap]	79	
Kinyerés [%]	75	
Üzem működése [nap]	300	
	Éves költségek [\$]	Permeátum [$\$/\text{m}^3$]
Beruházási költségek	177095	2,47
Energia	4435	0,062
Üzemeltetéshez szükséges vegyszerek	3340	0,046
Személyi és karbantartási költségek	71840	1,002
Teljes költség egy évre	256710	3,58

Az MDU berendezés előnyei:

- Mivel a keletkezés helyszínen elvégezhető a szennyvíz tisztítása, ezért nem kell gondoskodni a szennyvíz elszállításáról a tisztítás helyére.
- A membránokat alacsony nyomáson lehet működtetni: RO membránt 2 MPa-on, az UF membránt 0,25 MPa-on.
- Mivel az RO membrán elé különböző előkezelések és egy UF membrán is be lett építve, ezért magasabb RO fluxus, magasabb kihozatal és hosszabb membrán élettartam érhető el. Ezek kisebb energiafogyasztást is eredményeznek.

A költségvetést a 25. táblázatban található paraméterek alapján számoltam ki. A tisztítandó szennyvíz mennyisége naponta $318 \text{ m}^3/\text{nap}$, amelyből $239 \text{ m}^3/\text{nap}$ a tisztított szennyvíz mennyisége, tehát a kihozatal 75%-os. Számolásaimat úgy végeztem el, hogy a szennyvíztisztító 300 napot működik 1 évben.

A költségbecslést két részre lehet bontani, a beruházási költségekre és az üzemeltetési költségekre. A beruházási költség az összes alkalmazott berendezés (olaj szeparátor, kigázosító, elektrokoaguláló, zsákszűrő, UF membrán, RO membrán, utókezelő tartály) költségét és azok beépítési munkálatait tartalmazza valamint a laboratóriumi berendezések költségét is.

A berendezés működtetése során fellépő költségek a következők:

- Az üzemeltetési költség nagy részét a szivattyú energiaigénye teszi ki.
- A membránok tisztításáról az eltömődés miatt gondoskodni kell. Mivel a membránok mosása lúgos (NaOH)-savas (citromsav)-lúgos (NaOH) mosással történik, ezért az üzemeltetési költségek a vegyszerek árait is tartalmazza.
- A személyi és karbantartási költségek nagy hányadát teszik ki az üzemeltetési költségeknek. Ez tartalmazza a munkaerő és az egyes berendezések karbantartásának költségeit.
- Az üzemeltetési költségek tartalmazzák a membránok élettartamát is, amely 4 évenkénti cserét jelent.
- A koncentrátum kezelése is fontos probléma. Mivel az olajfűrés során keletkező olajat olajfinomítókba viszik, ezért a hulladékként keletkező magas olajtartalmú koncentrátumot is még tudják ott hasznosítani.

Az éves költsége a szennyvíz tisztításának 256710 \$, ami 52047952,2 Ft, melyet a 2009.06.01-én aktuális árfolyammal számoltam (USD = 202,75 Ft), mivel ekkor fejeztem be kísérleteimet az USA-ban. Hogy összehasonlíthatóbb legyen a kapott költség

kiszámoltam, hogy 1 m³ szennyvíz tisztításához szükséges költség 3,58 \$, azaz 725,8 Ft. Az olajfűrés során elterjedt, hogy a keletkező szennyvizet visszasajtolják a kutakba, ez azonban nagyon költséges eljárás. A szennyvíz visszasajtolásának költsége az USA-ban 5-50 \$/m³ (Veil et al., 2004). Tehát a szennyvíz tisztításának költsége kisebb, mint a visszasajtolásának a költsége és a tisztított szennyvíz mezőgazdasági öntözésre is alkalmas, ami nagyon hasznos a csapadékban szegény területeken.

7 KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

Az ipari szennyvizekkel végzett kísérletek alapján az adott szennyvíz tisztítására alkalmas kombinált technológia tervezhető. Két technológia kombinálásának előnyei, hogy jobb minőségű vizet nyerhetünk olcsóbban.

- A vizsgált mikroszemcsék alkalmasak a membrán eltömődését csökkenteni, ezáltal javítva annak fluxusát és növelve élettartamát. A vizsgált különböző méretű és mennyiségű bakelit szemcsék közül a 40 g 200-400 μm méretű bakelitszemcsékkel értem el a legjobb eredményt, amellyel a permeátum fluxusa háromszorosára nőtt. A kísérleti mérések lehetőséget nyújtanak arra, hogy üzemi berendezésekre is megtervezzék a membrán eltömődésének csökkentési lehetőségét mikroszemcsékkel kerámia membrán esetében.
- Gyógyszeripari szennyvíz esetében a biológiai szennyvittisztítást követően az ózonos előkezelés és a nanoszűrés összekapcsolását javaslom, melynek következtében a szennyvíz közvetlenül a befogadóba engedhetővé válik. Továbbá az ózonos előkezelés nagymértékben javítja a nanoszűrő membrán hatékonyságát.
- Húsipari szennyvíz esetében is az ózonos előkezelés és a membránszűrés összekapcsolása javasolt. Első lépésben rövid ideig tartó ózonnal célszerű kezelni a szennyvizet alacsonyabb térfogatáramon a szennyvízbe buborékoltatva, ezt követően pedig ultraszűrő membránnal csökkenteni a szerves anyag tartalmát a szennyvíznek.
- Az olajipari szennyvíz esetében kombinált membránrendszer használatát javaslom. Első lépésben ultraszűréssel célszerű eltávolítani az eltömődést okozó lebegő anyagokat és az olajat, a következő lépcsőben pedig fordított ozmózissal tovább tisztítható a szennyvíz úgy, hogy öntözésre is alkalmassá váljon. Hogy a membránok élettartamát tovább növeljük célszerű megfelelő előkezelést elvégezni a szennyvízen, mellyel a megfelelő értékre csökkenthetjük a szennyvíz lebegő anyag tartalmát. A következő előkezeléseket javaslom: olajszeperálás, kigázosító, elektrokoagulálás, zsákszűrő.

8 ÖSSZEFOGLALÁS

Az elmúlt évtizedekben a szennyvíztisztítási technológiák és módszerek számos változata alakult ki, amelyek mára rutinszerűen alkalmazható eljárásokká váltak. Az elmúlt időszakban a modern szennyvíztisztítási eljárások közül a membrántechnika fejlődött leginkább, számos megvalósult beruházás igazolja e módszer hatékonyságát. A kutatás-fejlesztés területén napjainkban már megalapozott irányzat a szennyvíztisztítás területén a kombinált módszerek alkalmazása. A membrán szeparációs műveletek más módszerekkel való kombinálásával jelentősen hatékonyabbá lehet tenni a víz- és szennyvíztisztítási eljárásokat.

Kísérletem során ezért vizsgáltam azt, hogy a membránszűrést kombinálva más eljárásokkal hogyan csökkenthetem a membrán eltömődését és növelhetem a membrán fluxusát, így növelve membrán élettartamát.

Továbbá vizsgáltam azt is, hogy e kombinált műveletek segítségével hogyan csökkenthető a szennyvizek által jelentett magas szennyezettség.

Kutatási munkám során 3 kombinált technológiát vizsgáltam különböző ipari szennyvizek tisztítására:

1. Mikroszemcsék eltömődést csökkentő hatását vizsgáltam a szűrés során. Különböző méretű és mennyiségű mikroszemcsét adagoltam kréaporos modelloldathoz, majd MF/K1 típusú mikroszűrő berendezéssel szűrtem, és vizsgáltam melyik csökkenti legnagyobb mértékben a membrán eltömődését. A kapott eredmények azt mutatják, hogy a mikroméretű bakelit alkalmazásával hatékonyan lehet csökkenteni a szűrőlepleny ellenállást és így javítani a fluxust. Megállapítottam, hogy szemcsátmérő növelésével és a mennyiség növelésével arányosan nő a fluxus és csökken a szűrőlepleny vastagsága. Azonban a túl nagy méretű és mennyiségű mikroszemcse már károsíthatja a membránt és ronthatja a szűrés hatékonyságát. A legjobb eredményeket a 40 g 200-400 μm -es bakelittel kaptam, amellyel háromszor magasabb fluxus értékeket tapasztaltam a bakelit nélküli kréaporos oldat szűréséhez képest.
2. Ózonkezelés és membránszűrés kombinációjával végeztem kísérleteket.
 - Gyógyszeripari szennyvíz tisztításának lehetőségét vizsgáltam ózonos előkezelés és nanoszűrő membrán alkalmazásával. Az általam kidolgozott kombinált technológiával sikerült a szennyvíz KOI értékét az élővízbe

engedhetőség határértéke alá csökkenteni. Megvizsgáltam több ultraszűrő és egy nanoszűrő membrán alkalmazásának lehetőségét is. Kísérleteimmel bizonyítottam, hogy az AFC 30 nanoszűrő membrán képes a leghatékonyabban az ózonos előkezeléssel kombinálva a gyógyszeripari szennyvíz KOI értékét csökkenteni.

Megállapítottam, hogy a nanoszűrő membrán hatékonyságát a kisebb mennyiségű elnyelt ózon (4,85 mg/l) javítja leginkább. Ebben az esetben nagyobb mértékű fluxus javulást és magasabb szerves anyag visszatartást tapasztaltam nanoszűrés során.

- Húsipari szennyvíz tisztításának lehetőségét is vizsgáltam ózonos előkezelés és ultraszűrő membrán kombinálásával. A kidolgozott kombinált technológiával sikerült a szennyvíz KOI értékét az élővízbe engedhetőség határértéke alá csökkenteni.

Vizsgáltam önmagában az ózonkezelés hatását a szennyvízre, és megállapítottam, a szennyvízbe buborékoltatott ózon gáz térfogatárama jelentősebb hatással van a szennyvíz KOI értékének csökkentésére, mint az ózonkezelés ideje és az elnyelt ózon dózis mennyisége. Alacsonyabb térfogatáramú ózonkezelés nagyobb KOI csökkenést okoz közel ugyanakkora ózondózis esetén is.

A membrán visszatartását és a membrán eltömődését a szennyvízbe buborékoltatott ózon gáz térfogatárama szignifikánsan befolyásolja. Alacsonyabb gázáramlási sebességnél az ózon a mikroflukkuláló hatását jobban ki tudja fejteni, amelynek következtében a nagyobb méretű flokkulálódott részecskék nem tudnak bejutni a membrán pórusaiba. Ez jelentős csökkenést eredményez az eltömődési ellenállás értékekben, így a fluxus növekedni fog. A mikroflokkulumok másodlagos szűrőréteget képeznek a membrán felszínén, ezért a visszatartás is javul.

3. Kombinált membránrendszert tartalmazó MDU technológiát dolgoztam ki és vizsgáltam. Olajipari szennyvíz tisztításának lehetőségét vizsgáltam ultraszűrés és fordított ozmózis összekapcsolásával. Valamint további előkezelések hatását is vizsgáltam a membránszűrés hatékonyságának javítására.

Gazdaságos technológiát dolgoztam ki az olajipari szennyvíz környezetbarát megtisztítására, és bizonyítottam, hogy gyakorlati alkalmazása gazdasági és környezetvédelmi szempontból is előnyösebb a szennyvíz visszasajtolásához

képest. Használatukkal sikerült elérni a mezőgazdasági öntözéshez szükséges vízminőséget, ami nagyon hasznos lehet a csapadékban szegény területeken. A szennyvíz tisztításának költsége kisebb, mint a visszasajtolásának a költsége.

A membránszűrők előtt különböző előkezelések hatását vizsgáltam: olajszeparátor+kigázosító+elektrokoagulálás+zsákszűrő. Ezen előkezelések hatására javult a membránszűrés hatékonysága. Sikerült eltávolítani a kolloid részecskék nagy részét a szennyvízből, tehát megóvni a membránt a kolloid elszennyeződéstől, ezáltal javítva az RO berendezés teljesítményét, és növelve élettartamát.

Összességében elmondható, hogy a technológiák kombinálásával jobb minőségű vizet nyertem egyszerűbben és olcsóbban más technológiákhoz képest, továbbá sikeresen javítottam a membránszűrés hatékonyságát. A különböző előkezelések csökkentették a membrán eltömődését és állandósították a fluxust. Vizsgálataim során a membrán szeparációs rendszerek alkalmazhatóságát műveleti és gazdaságossági szempontból is elemeztem.

Elmondható, hogy kutatásaim során környezetkímélő és gazdaságos eljárásokat dolgoztam ki különböző ipari szennyvizek tisztítására. A vizsgálatok során a kombinált technológiák alkalmazásával sikerült javítani a membránszűrés hatékonyságát. Az ipari szennyvizek tisztítására irányuló kutatásaim során olyan kombinált membránszűrési módszereket dolgoztam ki, amellyel gazdaságos módon csökkenthető a szennyvíz szennyezőanyag koncentrációja a környezetvédelmi határérték alá.

9 ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

- 1. Bizonyítottam, hogy a mikroméretű bakelit alkalmazásával a mikroszűrés során hatékonyan lehet csökkenteni a szűrőlepleny ellenállást és javítani a fluxust. A fluxus javulásának és az eltömődés csökkenésének mértéke függ a bakelit szemcsék méretétől és mennyiségétől.**

A mikroszemcsék helyi turbulenciát okoznak a membrán felszínén, ezáltal csökkentve a kialakuló szűrőlepleny vastagságát, így a fluxus az idő előrehaladtával kisebb mértékben csökken.

Megvizsgáltam, hogy különböző méretű és mennyiségű mikroszemcse adagolása, hogyan befolyásolja a mikroszűrés paramétereit. A mikroszemcsék átmérőjének növelésével és a mennyiség növelésével arányosan nőtt a fluxus és csökkent a szűrőlepleny vastagsága. Azonban megállapítottam, hogy a túl nagy méretű és mennyiségű mikroszemcse már károsíthatja a membránt és ronthatja a szűrés hatékonyságát.

A legjobb eredményeket a 40 g 200-400 μm -es bakelittel kaptam, amellyel háromszor magasabb fluxus értékeket tapasztaltam, mint a bakelit nélküli krétaporos szuszpenzió szűrése során.

- 2. Megállapítottam, hogy a mikroszemcsék alkalmazása során a szennyvízben található zavarosságot okozó anyagok kiszűrése is javul.**

A kísérleteim során kapott permeátumok zavarosságának értékei ezt jól alátámasztják. Bevezettem egy képletet a relatív zavarosság (TR-turbidity ratio) meghatározására, amely a mikroszemcsét nem tartalmazó oldat permeátumának zavarosságát hasonlítja a különböző méretű mikroszemcséket tartalmazó oldatok permeátumának zavarosság értékeihez. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a mikroszemcsék alkalmazása mindegyik esetben javította a permeátum zavarosságát, de legnagyobb mértékben a 200-400 μm -es bakelit esetében.

- 3. Kidolgoztam egy kombinált technológiát az ózonos előkezelés és a nanoszűrés összekapcsolásával, amellyel sikerült a szennyvíz KOI értékét az élővízbe engedhetőség határértéke alá csökkenteni gyógyszeripari szennyvizek esetében.**

Kísérleteim első lépéseként különböző membránok tesztelését végeztem. Összehasonlítottam különböző ultraszűrő és nanoszűrő membránok teljesítményét

gyógyszeripari szennyvíz tisztítása során. Kísérleteimmel bizonyítottam, hogy az AFC 30 nanoszűrő membrán képes a leghatékonyabban az ózonos előkezeléssel kombinálva a gyógyszeripari szennyvíz KOI értékét csökkenteni. Az ózonos előkezelés az AFC 30 membrán eltömődését csökkentette a legnagyobb mértékben, 49%-kal és a fluxusát is 60%-kal javította az ózonkezelés nélkül végzett szűréshez képest.

- 4. Meghatároztam, hogy a különböző ózonos előkezelések hogyan hatnak a membránszűrés paramétereire: nanoszűrés fluxusára, a membrán eltömődésére és a szerves anyag visszatartásra. Bizonyítottam, hogy a kisebb mennyiségű elnyelt ózon esetében kevésbé tömődött el a membrán, nagyobb mértékű fluxus javulás és szerves anyag visszatartás volt tapasztalható a gyógyszeripari szennyvizek nanoszűrése során.**

Kisebb ózon dózisok mellett jobban érvényesül az ózon mikroflokkuláló hatása. A kialakuló mikroflokkulumok kevésbé tudják eltömni a membrán pórusait, ezért javul a fluxus is. Magasabb ózon dózison már megjelenik a mikroflokkulumok felbomlása. Így könnyebben eltömődik a membrán, ezáltal csökkentve a fluxust. A legnagyobb mértékű kb. kétszeres fluxus növekedést a legalacsonyabb, 4,85 mg/l ózon dózis esetén kaptam.

A legmagasabb szerves anyag visszatartást (98,4%) a legkisebb ózon dózissal (4,86 mg/l) kezelt szennyvíz esetében kaptam. Ez is azt bizonyítja, hogy itt érvényesült leginkább az ózon mikroflokkuláló hatása. A kialakult mikroflokkulumok egy másodlagos szűrőként működve a membrán felszínén, jobban visszatartották a szerves és a kolloid anyagokat.

- 5. Az ózonos előkezelés és az ultraszűrés összekapcsolásával kidolgoztam egy kombinált technológiát húsipari szennyvizekre, amellyel sikerült a szennyvíz KOI értékét az élővízbe engedhetőség határértéke alá csökkenteni.**

Megállapítottam, hogy, hogy önmagában sem az 5 kDa-os membrán sem az ózonkezelés nem képes a határérték alá csökkenteni a szennyvíz KOI értékét. Ezt csak a minimum 10 perces ózonos előkezelést követő 5 kDa-os ultraszűrő membránnal lehet elérni.

- 6. Meghatároztam, hogy önmagában a különböző ózonos előkezelések hogyan csökkentik a húsipari szennyvíz KOI értékét. Bizonyítottam, hogy az ózonkezelés műveleti paraméterei közül az ózon gáz térfogatárama van a legnagyobb hatással a szennyvíz KOI értékének csökkentésére.**

Azt tapasztaltam, hogy önmagában az ózonozás nem tudta határérték alá csökkenteni a KOI-t, de az eredeti szennyvíz KOI értékét magasabb térfogatáramon kb. a felére, míg alacsonyabb térfogatáramon kb. harmadára csökkentette. Továbbá megállapítottam, hogy az alacsonyabb térfogatáram nagyobb KOI csökkenést okoz közel ugyanakkora ózon dózis esetén is. A kisebb térfogatáramoknál mérhető nagyobb hatékonyság azzal magyarázható, hogy nagyobb az ózon tartózkodási ideje a reaktorban, több ideje van a szennyező anyagokkal érintkezni, reagálni, míg a nagyobb gázáramok esetén az ózon gyorsan kibuborékol a reaktorból.

- 7. Meghatároztam, hogy a különböző ózonos előkezelések hogyan hatnak az ultraszűrő membrán eltömődésére és a szerves anyag visszatartásra. Bizonyítottam, hogy a húsipari szennyvíz ózonkezelést követő ultraszűrése során a membrán visszatartását és a membrán eltömődését a szennyvízbe buborékkoltatott ózon gáz térfogatárama szignifikánsan befolyásolja.**

A kísérletek során meghatároztam az ózonkezelés műveleti paramétereinek (térfogatáram, kezelési idő) hatásait az ultraszűrő membrán mért jellemző értékeire (fluxus, eltömődés, visszatartás). Az ózon térfogatáramának 3-1 l/min-re való csökkentése 75 %-os csökkenést idézett elő az eltömődési ellenállás értékeknél, míg a visszatartási értékeknél 73%-os javulást eredményezett. Tehát alacsonyabb gázáramlási sebességnél jobban érvényesült az ózon mikroflukkuláló hatása. Az így kialakult nagyobb méretű flokkulálódott részecskék nem tudtak bejutni a membrán pórusaiba, ezáltal eredményezve a csökkenést az eltömődési ellenállás értékeknél, és a növekedést a fluxus értékeknél. A mikroflokkuláló hatásra lazább gélréteg alakult ki, amely egy másodlagos szűrőréteggént funkcionálva a visszatartási értékek javulását eredményezte.

- 8. Gazdaságos technológiát dolgoztam ki az olajipari szennyvíz környezetbarát megtisztítására, és bizonyítottam, hogy gyakorlati alkalmazása gazdasági és környezetvédelmi szempontból is előnyösebb a szennyvíz visszasajtolásához képest.**

Kidolgoztam egy olyan kombinált technológiát (MDU- Mobil Design Unit), amely lehetővé teszi, az olajipari szennyvíz hatékony tisztítását úgy, hogy azt öntözésre

lehessen felhasználni. A folyamat első felében a szennyvíz előkezelése történik (olajszeparátor, kigázosító, elektrokoagulálás, zsákszűrő), aminek eredményeképpen a szennyvíz rávezethetővé válik a második lépésként alkalmazott kombinált membránrendszerre (UF + RO). Végül az utókezelés során alkalmazott dolomit teszi alkalmassá a szennyvizet az öntözésre. A javasolt kombinált technológia gazdasági értékelése céljából meghatároztam egy 318 m³/nap szennyvizet megtisztító üzem beruházási és üzemeltetési költségeit, melyet összevetettem az olajipari szennyvíz visszasajtolásának költségével. Megállapítottam, hogy az általam javasolt kombinált technológiával a szennyvíz tisztításának költsége kisebb, mint a visszasajtolásának a költsége és a tisztított szennyvíz mezőgazdasági öntözésre is alkalmas, ami nagyon hasznos lehet a csapadékban szegény területeken.

10 SUMMARY

Water pollution is a major global problem which requires ongoing evaluation and revision of water resource policy at all levels. The principal objective of wastewater treatment is generally to allow human and industrial effluents to be disposed of without danger to human health or unacceptable damage to the natural environment. Industrial waste often contains many toxic compounds that damage the health of aquatic animals and those who eat them. The treatments of wastewater require sufficient removal pollutants and enable the wastewater to be discharged into receiving water or to be reused for industrial purposes.

Pressure-driven membrane separation processes (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis) are important and attractive alternatives to conventional treatments for the purification of wastewater. They display high removal efficiencies and also allow reuse of the treated water. These membrane techniques present a number of advantages: the purified permeate usually exhibits high quality, the processes are easy to operate at moderate temperatures and with low energy requirements in general, no chemicals are needed, and combination with other separation processes is easy because of the modular construction.

In my dissertation, the objective was the reduction of the pollutions presents in the industrial wastewater by complex technology: the combination of the membrane process with another technology.

The industrial applications of the membrane filtration encounter two main problems. The permeate flux in the processes decreases with time as the retained particles accumulate on the membrane. The particles being filtered often foul the membrane by blocking the membrane pores and by forming a cake-layer on the membrane surface. Membrane fouling leads to a decrease in filtration productivity, resulting in a decrease in flux with time under operation at constant trans-membrane pressure, decreases the lifetime of the membrane modules, increases the cost of production and limits further industrial applications of membrane technology. Pretreatment before the membrane filtration leads to decrease the membrane fouling, resulting improving efficiency of the membrane filtration. In my research work I investigated 3 combine technologies for the purifications of industrial wastewaters:

1. The first alternative approach for the reduction of fouling are the microparticles. Fine bakelite particles were suspended in the chalk-dust solution. The use of bakelite particles improved the performance of the membrane processes. A linear correlation was observed between the mass of the dolly-particles and the permeate flux. The highest flux was achieved by using 40 g of 200–400 μm bakelite in the 20 L chalk suspension. The hydrodynamic shear force decays the fouling rate on the membrane and improves the efficiency of the cross-flow MF.
2. The combination of ozonation and membrane filtration:
 - I investigated the applicability of the nanofiltration and the effect of preozonation in the pharmaceutical wastewater. The primary aim of this research was to assess the potential use of an integrated ozone and NF process for improving the NF performance in a preozone-NF complex scheme. It was found, that the efficiency of COD removal improves with the ozonation. The lower ozone flow rate caused higher COD decrease, even if the ozone dosage was smaller. The results obtained by examining the effect of ozone treatment on filterability of the waste water show that the ozone pretreatment enhanced the flux and decreased the fouling during membrane filtration. This phenomenon can be explained by microflocculation effect of ozone treatment. This means also that the decreased fouling of membrane pores may enhance the life-time of the membrane.
 - I investigated the reduction of the organic matter presents in the meat industry wastewater by the combination of ozonation and ultrafiltration, by taking advantages of both systems. I started the treatment with an ozonation stage, and the effluent obtained was used as a feed for an UF process. Meat industrial wastewater was treated with ozone, and the effects of the ozonation time and flow rate of bubbling gas were measured on the membrane filtration parameter as well as the chemical oxygen demand (COD). Ozonation effectively increased the permeate flux; the COD of the permeate was decreased significantly by the combinate treatment so the COD value of treated wastewater meets the requirements and can be discharged into value of “receiving natural water”. The results obtained by examining the effect of ozone treatment on filterability of the waste water show that the ozone pretreatment enhanced the flux and decreased the

fouling during membrane filtration. This phenomenon can be explained by microflocculation effect of ozone treatment. It was found also that the circumstances of ozone treatment (eg. bubbling gas flow rate) affect on structure of floccules too; at lower ozone gas flow rates the fouling of membrane pores was less expressed. This means also that the decreased fouling of membrane pores may enhance the life-time of the membrane.

3. I tested produced waters from a Montana USA oilfield using a mobile station to design a plant to cost efficiently treat the produced water for agricultural irrigation. In produced water treatment, no single technology can meet suitable effluent characteristics, thus more treatment systems might be used in a series operation. Although raw produced water is toxic, by using suitable technology it can be treated for different reuse, especially for water-stressed countries. I used combined physical and chemical treatment of produced water in order to comply with reuse and discharge limits. This mobile station consists of three stages: pretreatments, membrane filtration and post treatment. The experimental results showed that primary oil/water separator + degasser + electrocoagulation + bagfilter + ultrafiltration gave good pre-treatment option by means of permeate flux and water quality before RO membrane. These mechanisms resulted in very effective overall performance of the MDU and the filter. The treatment cost of produced water is less expensive than to dispose of it by injection and this treated water may be of great value in water-poor regions.

The experimental results show that the combination of the membrane technology with other technologies gave better water quality and effectively improved the efficiency of the membrane filtration. The results obtained by examining show that the various pretreatment enhanced the flux and decreased the fouling during membrane filtration.

I devised combine membrane filtration techniques to cost efficiently treat the wastewaters and can be discharged into value of receiving natural water.

11 IRODALOMJEGYZÉK

Ábrahám, F., Bardóczyné, E. S., Kárpáti, Á., László, Z., Szilágyi, F., Thury, P., és mtsai. (2007). *A szennyvíztisztítás alapjai*. Budapest.

Bablon, G., Bellamy, D., Bourbigot, M. M., Daniel, F. B., Doré, M., Gordon, F. G., és mtsai. (1991). Fundamental Aspects. In *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering* (old.: 11-132). Denver: American Waterworks Association Research Foundation.

Barótfi, I. (2000). *Környezettechnika*. Budapest: Mezőgazda Kiadó.

Barrufet, M., Burnett, D., & Mareth, B. Modeling and operation of oil removal and desalting oilfield brines with modular units. Dallas, Texas, USA: SPE Annual Technical Conference and Exhibition.

Békássyné, M. E. (2006). *Membránműveletek méretnövelési kérdései, modellezés, optimalás*. Budapest: Mezőgazda Kiadó.

Békássyné Molnár E., Vatai Gy. (2001). A membrántechnika környezetvédelmi alkalmazásai, *Magyar Kémikusok Lapja*, 56 (10), 369-371.

Bélafiné, B. K. (2002). *Membrános Műveletek*. Veszprém: Veszprémi Egyetemi Kiadó.

Bellona, C., & Drewes, J. E. (2005). The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF. *Journal of Membrane Science*, 249, 227-234.

Benítez, F. J., Acero, J. L., Leal, A. I., & Real, F. J. (2008). Ozone and membrane filtration based strategies for the treatment of cork processing wastewaters. *Journal of Hazardous Material*, 152, 373-380.

Byung, S. O., Ha, Y. J., Tae, M. H., & Joon-Wun, K. (2007). Role of ozone for reducing fouling due to pharmaceuticals in MF (microfiltration) process. *Journal of Membrane Science*, 289, 178-186.

Boerlage, S. E. (2001). *Scaling and particulate fouling in membrane filtration systems*. Ph.D. Thesis. Wageningen University and UNESCO-IHE.

Bohdziewicz, J., & Sroka, E. (2005). Treatment of wastewater from the meat industry applying integrated membrane systems. *Process Biochemistry*, 40, 1339-1346.

Bohdziewicz, J., Sroka, E., & Korus, I. (2003). Application of Ultrafiltration and Reverse Osmosis to the Treatment of the Wastewater Produced by the Meat Industry. *Polish Journal of Environmental Studies*, 3, 269-274.

Burnett, D. B. (2004). *Potential for Beneficial Use of Oil and Gas Produced Water*. Texas: A&M University.

Casani, S. D., Bagger-Jørgensen, R. (2000). *Cross-flow filtration of fruit juice*. Working Report No.13 2000.

Cheryan, M. (1998). *Ultrafiltration Handbook*. CRC Press.

Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., & Kroiss, H. (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research* , 39, old.: 4797-4807.

Davis, R., & Leighton, D. T. (1987). Shear-induced transport of a particle layer along a porous wall. *Chemical Engineering Science* , 42, 275-281.

Dombi, A. (2006) *Vizekben és levegőben előforduló szerves szennyezők lebontása nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal*. MTA Doktori Értekezés

Dyke, C. A. (1992). *Reducing aqueous boron concentrations with reverse osmosis membranes operating at a high pH*. Patent No. 5,250,185 .

EPA. (2002). *Equipment verification testing plan for the removal of synthetic organic chemical contaminants by membrane filtration process*. U.S Environmental Protection Agency.

Fábry, G. (1992). *Az élelmiszer-ipari eljárások és berendezések*. Budapest: Mezőgazdasági Kiadó.

Faibish, R. S., & Cohen, Y. (2001). Fouling and rejection behavior of ceramic and polymer-modified ceramic membranes for ultrafiltration of oil-in-water emulsions and micro-emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* , 191, 27-40.

Fakhru'l-Razi, E., Alireza, P., Luqman, C. A., Dayang, R. A., Sayed, S. M., & Zurina, Z. A. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials* .

Fane, A. G. (1984). Ultrafiltration of suspensions. *Journal of membrane Science* , 249-259.

Fiknerné, Á. S. (2011). Ipari szennyvízkezelés-szűréstől a membrántechnikáig. *Műszaki Fórum* .

Fiknerné, S. Á. (2011). Ipari szennyvízkezelés-szűréstől a membrántechnikáig. *Műszaki Fórum*.

Fillaudeau, L., & Lalonde, M. (1998). A practical method to predict steadystate flux and fouling in the crossflow microfiltration of rough beer with 1.40 mm tubular ceramic membrane. *Trans IChemE* , 76, 217-223.

Fonyó, Z., & Fábry, G. (1998). *Vegyipari Művelettani Alapismeretek*. Budapest: Tankönyvkiadó.

Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T., & Melin, T. (2007). State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*, 216, 1-76.

Gurol, M.D., Singer, E. (1982). Decomposition of Ozone: A Dynamic Approach. *Environmental Science & Technology*, 16, 377.

Hansen, B. R., & Davies, S. H. (1994). Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water. *Chemical Engineering Research and Design*, 72, 176–188.

He, Y., & Jiang, Z. W. (2008). Treating oilfield wastewater: technology review. *Filtration and Separation*, 14-16.

Hongting, Z., Vance, G. F., Ganjegunte, G. K., & Urynowicz, M. A. (2008). Use of zeolites for treating natural gas co-produced waters in Wyoming. *Desalination*, 228, 263-276.

Horvát, I. (1993). *Élelmiszeripari szennyvizek kezelése*. Környezetgazdálkodási Intézet.

<http://oxigendusviz.honlapom.com/web.php?a=oxigendusviz&o=3OpQpdgv0u> (2012)

<http://www.edfdemasz.hu>

<http://www.kochmembrane.com/Learning-Center/Configurations/What-are-Tubular-Membranes.aspx> (2012)

<http://www.kochmembrane.com/Membrane-Products/Hollow-Fiber.aspx> (2012)

<http://www.meco.com/meco-marine-oil-and-gas/products/enhanced-membrane> (2012)

Jacangela, J. G., Laine, J. M., Carns, K. E., Cummings, E. W., & Mallevialle, J. (1991). Low-pressure membrane filtration for removing Giardia and microbial indicators. *Journal of AWWA*, 83, 97-106.

Jamaluddin, A. M., Hassan, A. M., & Farooque, A. M. (1998). *Selection of membranes for hybrid systems*. Saudi Arabia: Saline Water Conversion Corporation (SWCC).

James, D. W., Hanks, R. J., & Jurinak, J. H. (1984). Modern irrigated soils. *Field Crop Research*, 8, old.: 232-233.

Jönsson, A. S., & Tragardh, G. (1990). Ultrafiltration applications. *Desalination*, 77, 135-179.

Judd S., Jefferson B. (2005). *Membranes for industrial wastewater recovery and re-use*. Elsevier Ltd., ISBN 1 85617389 5

June-Seok, C., Tae-Mun, H., Sangho, L., & Seungkwan, H. (2009). A systematic approach to determine the fouling index for a RO/NF membrane process. *Desalination*, 238, 117-127.

Katsuki, K., Gary, A., Jörg, E. D., Thomas, H., Tae-Uk, K., & Yoshimasa, W. (2003). Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science*, 227, old.: 113-121.

- Kertész, S., Landaburu, A. J., Garcia, V., Pongrácz, E., Hodúr, C., & Kieski, R. L. (2009). A statistical experimental design for the separation of zinc from aqueous solutions containing sodium chloride and n-butanol by Micellar-enhanced ultrafiltration. *Desalination and water treatment* , 9, 221-228.
- Kertész, S., Molnár, A., & Hodúr, C. (2009). Vibratory Membrane Ultrafiltration Systems for Oily Wastewater Separation. (old.: 65-71). Gödöllő: Synergy and Technical Development.
- Kim, A., & Yuewei, L. (2008). Critical flux of hard sphere suspensions in crossflow filtration: Hydrodynamic force bias Monte Carlo simulations. *Journal of Membrane Science* , 67-76.
- Kimura, K., Amy, G., Drewes, J. E., Heberer, T., Kim, T. U., & Watanabe, Y. (2003). Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science* , 227, 113-121.
- László, Z., Kertész, S., Beszédes, S., Hovorka, H. Z., Szabó, G., & Hodúr, C. (2009). Effect of preozonation on the filterability of model dairy. *Desalination* , 240, 170-177.
- Maier, D. (1984). Microflocculation by Ozone. In *Handbook of Ozone Technology and Applications* (old.: 123-140). Boston: Butterworth Publishers.
- Majumdar, D., & William, S. P. (2009). Chalk dustfall during classroom teaching: particle size distribution and morphological characteristics. *Environmental Monitoring and Assesment* , 148, old.: 343-351.
- Mori, Y., Hashino, M., Takamura, M., & Fujii, Y. (1991). Ozone-microfiltration system. *Desalination* , 117, 211.
- Mosset, A., Bonnelye, V., Petry, M., & Sanz, M. A. (2008). The sensitivity of SDI analysis: from RO feed water to raw water. *Desalination* , 222, 17-23.
- Moulin, C., Bourbigot, M. M., & Faivre, M. (1991). Interest of the ozone/coagulant combination for the potabilization of surface waters by crossflow microfiltration on mineral membranes. *Key Engineering Materials* , 229.
- Moulin, C., Bourbigot, M. M., Tazi-Pain, A., & Faivre, M. (1991). Potabilization of surface waters by crossflow ultra- and microfiltration on mineral membranes: Interest of ozone. (old.: 729-738). *Orland: AWWA Membrane Processes Confrence*.
- Nadezhdin, A.S. (1988) Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 548
- Nghiêm, L. D., Schafer, A. I., & Elimelech, M. (2004). Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: Measurement, modelling and mechanisms. *Environmental Science & Technology* , 38, 1888-1896.
- New, L. R. (2002). *Using VSEP to Treat Produced Water*. Emeryville, CA, USA: New Logic Research.

Nigam M. O., Bansal B., Chen X. D. (2008). Fouling and cleaning of whey protein concentrate fouled ultrafiltration membranes. *Desalination*, 218, 313–322.

Otte, G., & Rosenthal, H. (1979). Management of a Closed Brackish Water System for High Density Fish Culture by Biological and Chemical Treatment. *Aquaculture*, 18, 169-181.

Paode, R., Chandrakanth, M. S., & Amy, G. L. (1995). Ozone Versus Ozone/Peroxide Induced Particle Destabilization and Aggregation: A Pilot Study. *Ozone Science and Engineering*, 7, 25-51.

Park, Y. G. (2002). Effect of ozonation for reducing membrane fouling in the UF membrane. *Desalination*, 147, 43-48.

Park, Y. G. (2002). Effect of ozonation for reducing membrane fouling in the UF membrane. *Deaslation*, 147, 43-48.

Pei, X., & Jörg, E. D. (2006). Viability of nanofiltration and ultra-low pressure reverse osmosis membranes for multi-beneficial use of methane produced water. *Separation and Purification Technology*, 52, 67-76.

Radjenovic, J., Petrovic, M., Ventura, F., & Barceló, D. (2008). Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research*, 42, 3601-3610.

Rappuoli, R., & Unutmaz, D. (1995). Improving membrane filtration processes. *Trends in Biotechnology*, 13, 129-131.

Rautenbach, R. (1997). *Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany

Rice, R. G., Robson, C. M., Miller, G. W., & Hill, A. G. (1981). Using of Ozone in Drinking Water Treatment. *Journal American Water Works Associations*, 73, 1-44.

Richards, L. A. (1954). Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. In *Agric. Handbook* (old.: 160). Washington.

Sanghyup, L., Kwanyong, L., Wan, M. W., & Yongsu, C. (2005). Comparison of membrane permeability and a fouling mechanism by pre-ozonation followed by membrane filtration and residual ozone in membrane cells. *Desalination*, 178, 287-294.

Shpiner, R., Vathi, S., & Stuckey, D. (2009). Treatment of oil well "produced water" by waste stabilization ponds: removal of heavy metals. *Water Research*, 43, 4258-68.

Sroka, E., Kamfliski, W., & Bohdziewicz, J. (2004). Biological treatment of meat industry wastewater. *Desalination*, 162, 85-91.

Stergois, G. Y., & Anastasios, J. K. (2002). An assessment of the Silt Density Index based on RO membrane colloidal fouling experiments with iron oxide particles. *Desalination*, 151, 229-238.

Szücs, I. (2002). *Alkalmazott statisztika*. Agroiinform Kiadó

Tansel, B., Sager, J., Garland, J., & Xu, S. (2009). Effect of transmembrane pressure on overall membrane resistance during cross-flow filtration of solutions with high-ionic content. *Journal of Membrane Science* , 328, 205-210.

Tao, F. T., Curtice, S., Hobbs, R. D., Sides, J. L., Wieser, J. D., Dyke, C. A., és mtsai. (1993). Reverse osmosis process successfully converts oil field brine into freshwater. *Oil & Gas Journal* , 91, 88–91.

Taro, U., & Kota, S. (2007). The effect of deterioration of nanofiltration membrane on retention of pharmaceuticals. *Desalination* , 202, 385–391.

Teubner, C. (1997). *Sajtok nagy könyve*. Budapest: Aréna 2000 Kiadó.

Trägårdh, G. (1989). Membrane cleaning. *Desalination*, 71, 325-335.

Vacura K.(2008). Filtration industry overview: World pharm a and biotechnology market. *Filtration+Separation*, 45, 8, 22-24.

Van der Waal, M., & Racz, I. G. (1989). Mass transfer in corrugated-plate membrane modules. I. Hyperfiltration experiments. *Journal of Membrane Science* , 40, 261-275.

Veil, J. (1997). *Costs for off-site disposal of nonhazardous oil field wastes: salt caverns versus other disposal methods*. DOE Report.

Veil, J., Puder, M. G., Elcock, D., & Redweik, R. J. (2004). *A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane*. Argonne National Laboratory for the U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory.

Vermes, L. (1997). *Vízgazdálkodás*. Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó.

Vízkezelés és szennyvíztisztítás. (2008). Budapest: Észak-alföldi Régiókért Kht.

Vourch, M., Balannec, B., Chaufer, B., & Dorange, G. (2005). Nanofiltration and reverse osmosis of modell process waters from the diary industry to produce water for reuse. *Desalination*, 172, 245-256.

Wolf, P., Siverns, S., & Monti, S. (2005). UF membranes for RO desalination pretreatment. Ciprus: EDS Conference.

Xinyu, W., Zhi, W., Fanghui, F., Jixiao, W., & Shichang, W. (2010). Advanced treatment of a complex pharmaceutical wastewater by nanofiltration: Membrane foulant identification and cleaning. *Desalination* , 251, 167-175.

Xu, P., Drewes, J. E., & Heil, D. (2008). Beneficial use of co-produced water through membrane treatment: technical-economic assessment. *Desalination* , 225, 139-155.

Yeomin, Y., Westerhoff, P., & Snyder, S. A. (2006). Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *Journal of Membrane Science* , 270, old.: 88-100.

Yeomin, Y., Westerhoff, P., Snyder, S. A., Wert, E. C., & Jaekyung, Y. (2007). Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination* , 202, old.: 16-23.

Yurteri, C., Gurol, M.D. (1988). Ozone Consumption in Natural Waters: Effect of Background Organic Matter, pH and Carbonate Species. *Ozone Science & Engineering*, 10, 277-299.

12 A DOKTORI ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ KÖZLEMÉNYEK

- **The hydrodynamic effect of microparticles for the membrane resistance**
Angéla Szép, Szabolcs Kertész, Zsuzsanna László, Cecilia Hodúr
Desalination and Water Treatment, 14 (2010), 227-232 IF: 0,752
- **Water treatment technology for produced water**
Angéla Szép, Robert Kohlheb
Water Science and Technology, 62 (2010), pp. 2372-2380 IF: 1,056
- **Advanced treatment of pharmaceutical wastewater by nanofiltration and ozonation**
Angéla Szép, Szabolcs Kertész, Zsuzsanna László, Gábor Szabó, Cecilia Hodúr
Acta Technica Corviniensis, Fasc. 1. (2012) pp. 25-27. (ISSN 2067-3809).
- **Mikroszemcsék hatása a membrán eltömődésének csökkentésére**
Szép Angéla, Kertész Szabolcs, Beszédes Sándor, László Zsuzsanna
Élelmiszer Tudomány Technológia, LXIV. (2010) 19-23 (ISSN 2061-3954).
- **Húsipari szennyvíz tisztítása hibrid módszerrel**
Szép Angéla, Kertész Szabolcs, László Zsuzsanna
Membrántechnika és Ipari Biotechnológia, 2 (2011), 2-10 (ISSN 2061-6392)

ELŐADÁSOK, POSZTEREK, KONFERENCIA RÉSZVÉTELEK

- **Application of combined ozonation and filtration on the meat industry wastewater**
Angéla Szép, Szabolcs Kertész, Zsuzsanna László, Gábor Szabó and Cecilia Hodúr
IWA Regional Conference and Exhibition on Membrane Technology & Water Reuse
Istanbul, Turkey, 2010
- **Effect of preozonation on ultrafiltration of meat industrial waste water**
Angéla Szép, Szabolcs Kertész, Gábor Szabó, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László
IOA IUVA World Congress & Exhibition
Paris, France, 2011, (CD ISBN 978-2-9528298-8-5)
- **The effect of microparticles for the membrane resistance**
Angéla Szép, Szabolcs Kertész, Zsuzsanna László, Cecilia Hodúr
XIth International Symposium of Young People and Multidisciplinary research (ISIRR)
Hunedoara, Romania, 2009
- **Ózonos előkezelés hatása a húsipari szennyvíz ultraszűrésére**
Szép Angéla, Kertész Szabolcs, László Zsuzsanna, Hodúr Cecilia, Szabó Gábor
Műszaki Kémiai Napok 2011
Veszprém, Magyarország, 2011 (ISBN 978-615-5044-07-6)

EGYÉB KÖZLEMÉNYEK

- **Effects of pectinase and cellulase enzymes on the blackcurrant juice by reverse osmosis**
Angéla Szép, Szabolcs Kertész, Sándor Beszédes, Dr. Zsuzsanna László, Dr. Cecilia Hodúr
Journal on processing and energy in agriculture, Vol. 13 (2009) pp.:271-273 (ISSN 1450-5029).
- **Maximum recovery of different types of berry byproducts**
Dr. Cecilia Hodúr, Sándor Beszédes, Szabolcs Kertész, Angéla Szép, Dr. Zsuzsanna László, Dr. Gábor Szabó
Journal on processing and energy in agriculture, Vol. 13 (2009) pp.:312-314 (ISSN 1450-5029)
- **Treatment of waste thermal waters by ozonation and nanofiltration**
Kiss Zsolt László, Szép Angéla, Kertész Szabolcs, Hodúr Cecilia, László Zsuzsanna
Water Science and Technology, Vol. 67 (2013) pp.1272-1279
IF: 1,122
- **Fekete bodza-lé nanoszűrésének vizsgálata**
Szép Angéla, Kocsis Bence, Szabó Péter
Élelmészeti Ipar, LXII, (2008) 225-228
- **Concentrating of enzyme pretreated blackcurrant juice by reverse osmosis**
Angéla Szép, Szabolcs Kertész, Sándor Beszédes, Zsuzsanna László, Cecilia Hodúr
Proceedings of the Xth International Symposium of Young People and Multidisciplinary research. Timisoara, 2008. pp.:148-153. (ISSN 1843-6609)
- **Effect of preozonation on nanofiltration of model thermal water**
Angéla Szép, Zsuzsanna László, Zsuzsanna Kiss, Cecilia Hodúr
Proceedings of the Synergy 2011, Gödöllő, Hungary, (CD ISBN 978-963-269-250-0)
- **Gyümölcslevek és extraktumok nanoszűrésének vizsgálata**
Szép Angéla, Kertész Szabolcs, Beszédes Sándor
Proceedings of the XXXII. Óvári Tudományos Nap, Mosonmagyaróvár, 2008 (CD ISBN 978-963-9883-05-5)
- **Estimate the cost of water treatment technologies**
Angéla Szép, Zsuzsanna H. Horváth, Antal Véha, Cecilia Hodúr
Proceedings of the AVACongress, Debrecen, Hungary, 2009, (ISBN:978-963-502-897-9)

13 KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném köszönetemet kifejezni mindazoknak, akik doktori értekezésem elkészítésében segítettek.

Köszönettel tartozom témavezetőimnek Dr. Hodúr Cecilia egyetemi tanárnak, valamint Dr. Keszthelyi-Szabó Gábor egyetemi tanárnak, hogy lehetőséget biztosítottak és segítettek doktori munkám elvégzését. Köszönöm, hogy magas szakmai tudásukkal elősegítették a fejlődésemet, valamint segítséget nyújtottak a mérések során felmerülő problémákban, eredményeim értelmezésében és a publikálásban.

Köszönetet mondok az SZTE MK Folyamatmérnöki Intézet minden dolgozójának. Külön szeretném megköszönni Dr. László Zsuzsannának a magas szintű szakmai segítségét. Köszönöm a segítséget iroda- társaimnak, Ábel Mariettának, Beszédes Sándornak és Kertész Szabolcsnak, akik szakmailag is sokat segítettek és barátként is mellettem álltak.

Köszönöm a segítségét Dr. Kohlheb Róbertnek, aki kiemelkedő segítséget nyújtott az olajipari szennyvíztisztítással kapcsolatos méréseimben, azzal hogy lehetőséget biztosított a denveri kutatómunkában való részvételre és megosztotta velem az iparban szerzett szakmai tapasztalatait.

Hálával tartozom Édesanyámnak és Édesapámnak, Húgomnak, Barátomnak valamint a tágabb családomnak és barátaimnak az önzetlen támogatásért, és hogy mindvégig mellettem álltak.

Köszönöm a támogatást a kutatási munkámhoz a TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005 azonosító számú, „Kutatóegyetemi Kiválósági Központ létrehozása a Szegedi Tudományegyetemen” című projektnek, ami az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg.